

Charakterisierung der thermisch-oxidativen Alterungsprozesse von SBR-Vulkanisaten

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Inga Homeier, Diplom-Chemikerin

2019

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro
Tag der Promotion: 09.08.2019

Danksagung

Vor Allem möchte ich Prof. Dr. Giese für die Betreuung und die Möglichkeit zur Erstellung dieser Arbeit danken. Ihm und Prof. Dr. Schuster danke ich für viele fachliche Diskussionen und Anregungen. Ich danke Prof. Dr. Behrens und Herrn Prof. Dr. Caro für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke Frau Dr. Astrid Diekmann für die Unterstützung bei den NMR-Messungen Herrn Burkhard Matschke bei den IR-Messungen, Frau Monika Schirmer, sowie Kevin Krause und Matthias von der Linde für die Durchführungen von mechanischen Prüfungen, sowie dem hier nicht namentlich erwähnten Kollegium für die gute Arbeitsatmosphäre, die die Zeit am DIK so kurzweilig und interessant gemacht hat.

Besonders erwähnen möchte ich dabei Yvonne Cwielong, Nina Eggers, Fabian Kurzidim, Maria Krause, Anna Misiun, Maike Runge, Corinna Schwarzendahl, Sabine Thust, Torsten Thust und Robert Zahn.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern von Freudenberg SE für die Durchführung der Diffusionsmessungen unter Sauerstoff bei höheren Temperaturen, sowie den Mitarbeitern des IFUM des Produktionstechnischen Zentrums der LUH in Garbsen für die Indentormessungen.

Nicht zuletzt, danke ich meinen Eltern, Marcel, Justus und Moritz.

Kurzfassung

Untersuchungen zur oxidativen Alterung von Vulkanisaten auf SBR-Basis wurden unter Variation der Mikrostruktur, der Vernetzungsdichte (CBS/S Beschleunigersystem) und der Füllstoffe (Gehalt, Ruß, Silica) durchgeführt. Zum weiteren Vergleich erfolgte die Untersuchung eines EPDM-Typs als ein Polymer mit gesättigter Hauptkette.

Der Kern der quantitativen Untersuchungen der oxidativen Alterung von SBR ergab eine Abhängigkeit der Stabilität gegenüber Sauerstoff in der Reihenfolge Mikrostruktur > Vernetzungssystem > Füllstoffe. Dies betrifft die Ergebnisse aller verwendeten Methoden und die daraus gebildeten Aktivierungsenergien, die als beschreibender Parameter zur Temperaturabhängigkeit der Oxidation dienen. Die Mikrostruktur beeinflusst durch die Anzahl der Doppelbindungen in der Hauptkette, und damit ihrer α -ständigen Wasserstoffatome als günstigstem Reaktionsort, die Alterungsstabilität des Vulkanisats erwartungsgemäß stark. Die Vernetzungsdichte zeigt eine leichte Tendenz zur höheren Alterungsstabilität von höher vernetzten Vulkanisaten, diese ist jedoch, wie oben beschrieben, vergleichsweise gering. Auch Füllstoffe besitzen ebenfalls einen geringeren Einfluss auf die Alterung als die Mikrostruktur des verwendeten Kautschuks. Erwartungsgemäß tritt ein starker Abfall der Oxidationsresistenz mit steigender Temperatur auf. Die aus den verschiedenen Methoden bestimmten Aktivierungsenergien, die als Maß für die Temperaturabhängigkeit verwendet werden, werden differenziert bezüglich der verwendeten Methode betrachtet. Anschließend wird diskutiert, welcher Aspekt der Alterung durch die einzelne Methode dargestellt wird. Dabei stehen besonders die Chemilumineszenzmessungen im Fokus, um sicher zu stellen, dass ausschließlich Oxidationsreaktionen detektiert werden.

Schlagwörter: Oxidative Alterung, SBR, Chemilumineszenz

Abstract

The Processes and the kinetics of oxidative aging of SBR vulcanizates are described in dependency of the microstructure of the SBR-type, the crosslink density and the type of filler (three different silica contents and comparative, a carbon black filled vulcanizate). Additionally, an EPDM based vulcanizate is included. The materials are characterized with rheometry before aging. Aging takes place in an oven with air circulation at 80, 100, 120 and 140 °C. The ageing process is followed by measurements of tensile strength, hardness Shore A, ATR-FT-IR and solid state NMR. TGA, CL and permeation-measurements were made in oxygen atmosphere with unaged material where aging takes place under test conditions. In first principal, oxidative aging of SBR is mainly affected by the microstructure of SBR, followed by crosslink density and type and content of filler. The quantity of double bonds is therefore the main aspect. Microstructure affects the oxidation resistance with the content of double bonds. Although the number of double bonds decreases with an increasing number of crosslinks during vulcanization, it has less influence on the behavior towards oxidative ageing. The stability of the SBR-vulcanizates rises from low to high crosslink density. This is similar to the ageing of filled SBR-vulcanizates. Higher filled samples show a slight increase in oxidation resistance. All vulcanizates are stable at 80 °C for the time of the test period. To analyze the kinetics of oxidative aging activation energies are determined. The activation energies on basis of this data confirm the results from the different test methods. These data are compared to the established oxidation mechanism by Bolland.

Keywords: Oxidative Aging, SBR, Chemiluminescence

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Einleitung.....	1
Zielsetzung	2
1 Theoretischer Teil	3
1.1 Herstellung von SBR	3
1.2 Füllstoffe	5
1.3 Physikalische Eigenschaften	9
1.4 Schwefelvernetzung	10
1.4.1 Allgemeines zur Schwefelvernetzung	10
1.4.2 Schwefelvernetzung mit CBS.....	12
1.4.3 Charakterisierung der Vernetzung	15
1.5 Thermische Alterung	18
1.6 Oxidative Alterung von SBR	19
1.7 Diffusion von Sauerstoff	28
1.8 Chemische Charakterisierungsmethoden	30
1.8.1 Chemilumineszenz.....	32
1.8.2 NMR Spektroskopie	38
1.8.3 IR-Spektroskopie	43
1.9 Aktivierungsenergien von Alterungsprozessen.....	46
2 Material und Methoden	48
2.1 Materialien und Probenherstellung	48
2.1.1 Kautschuke	48
2.2 Rezepturen zur Vulkanisatherstellung	49
2.2.1 Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen - Variation der Mikrostruktur	49

2.2.2	Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen – Variation der Vernetzungsdichte	52
2.2.3	Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen – Variation der Füllstoffe	50
2.3	Untersuchungsmethoden	53
2.3.1	Chemilumineszenz.....	53
2.3.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	53
2.3.3	ATR-FT-IR-Spektroskopie.....	53
2.3.4	Niedrigfeld-Relaxationszeit-Kernresonanz-Spektrometrie	54
2.3.5	Härtemessungen.....	54
2.3.6	Zug-Dehnungsmessungen.....	55
2.3.7	Multi-Hysterese Messungen.....	55
2.3.8	Quellungsmessungen	55
2.3.9	Permeationsmessungen	55
2.3.10	Diffusionsmessungen	56
2.3.11	Indentormessungen	56
3	Ergebnisse und Diskussion	57
3.1	Charakterisierung der verwendeten Materialien	57
3.1.1	Variation des 1,4-Butadiengehalts	57
3.1.2	Variation der Vernetzungsdichte	59
3.1.3	Variation der Füllstoffe	61
3.2	Qualitative Aspekte der Chemilumineszenz unter Berücksichtigung unterschiedlicher Vulkanisate.....	62
3.2.1	Chemilumineszenz.....	62
3.3	Quantitative Aspekte der oxidativen Alterung von SBR-Kautschuken	86
3.3.1	Einfluss der Mikrostruktur.....	86
3.3.2	Einfluss der Vernetzungsdichte.....	95
3.3.3	Einfluss des Polymertyps	102
3.3.4	Einfluss von Füllstoffen	104
3.3.5	Diffusionsmessungen.....	111

3.3.6	Permeationsmessungen	113
3.4	Vergleich der Aktivierungsenergien von Kautschuken mit unterschiedlichem 1,4-Butadiengehalt mit verschiedenen Methoden	114
3.4.1	Erhaltene Aktivierungsenergien unter Variation des SBR-Typs	114
3.4.2	Erhaltene Aktivierungsenergien unter Variation der Vernetzungsdichte.....	118
3.4.3	Einfluss von Füllstoffen auf die Aktivierungsenergien	121
4	Kurzfassung	124
5	Ausblick.....	127
6	Literatur.....	127
7	Lebenslauf	134
8	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen.....	135

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AES	Atomemissionsspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy
Ac	Beschleuniger (Accelerator)
ATR	abgeschwächten Totalreflexion (Attenuated Total Reflexion)
BET	spezifische Oberfläche (bestimmt nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller)
BR	Butadienkautschuk (Butadiene Rubber)
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid
CL	Chemilumineszenz
D	Diffusionskoeffizient
DLO	Diffusion Limited Oxidation
EPDM	Ethyliden-Propylen-Dien-(M-Gruppe) Kautschuk
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E _A	Aktivierungsenergie
ENB	Ethyliden Norbonen
ESR	Eletronenspinresonanz
FT-IR	Fourier- Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
H-NBR	Hydrierter-Nitril-Butadienkautschuk
IR	Infrarotspektroskopie
IR	Polyisoprenkautschuk
IIR	Butylkautschuk
MBT	2-Mercaptobenzthiazol

MO	Molekülorbital
M _w	Molgewicht
NBR	Nitrilbutadienkautschuk (Nitrile Butadien Rubber)
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NR	Naturkautschuk (Natural Rubber)
OIT	Oxidation Induction Time
phr	parts per hundred rubber
ppm	parts per million
SEM	Scanning Electron Microscopy
SL	Synthetische Luft
SBR	Styrolbutadienkautschuk (Styrene Butadiene Rubber)
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
T _g	Glassübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UKW	Ultrakurzwellenlänge
UV	Ultraviolett
Vis	visuell
XLD	Netzknottedichte
ZWL	Zentralwellenlänge

Einleitung

Die speziellen Eigenschaften von Elastomeren, wie Dehnbarkeit, Formbeständigkeit und z. B. die Dichtigkeit gegen Wasser oder andere Medien sind bei kaum einem anderen Material zu beobachten. Das Material Gummi hat insgesamt eine lange Geschichte. Vom Naturkautschuk, der ein Naturprodukt des Baumes „Hevea Brasiliensis“ aus Südamerika ist, werden heute weit verbreitete Synthesekautschuke mit speziellen Eigenschaften verwendet. Polymere sind ein Überbegriff, der sowohl Naturstoffen als auch Kunststoffen übergeordnet sein kann. Die Bandbreite geht dabei von langkettigen Proteinen über Elastomere bis hin zu den klassischen Kunststoffen. Elastomere haben ganz besondere Eigenschaften, die sie essentiell für viele technische Errungenschaften machen. Die Nutzung von Elastomeren ist ausschließlich über dem Glaspunkt T_g sinnvoll. Unter dem Glaspunkt liegen die gummitypischen Eigenschaften, die in der Entropieelastizität begründet sind, nicht vor, sie erstarren glasartig. Die Glas temperatur ist ein wertvolles Maß für die Beweglichkeit der Hauptketten. Die Molekülketten liegen bei ihrer Gebrauchstemperatur knäueiförmig vor, das heißt die Ketten sind gegeneinander verschiebbar ohne dass sich Bindungslängen und Valenzwinkel ändern. Bei der Verformung nehmen die Molekülketten eine andere Konformation im Raum ein, bei Entlastung kehren sie in ihre Ausgangslage zurück. Das heißt, bei der Verformung nimmt die Entropie ab, bei Entlastung nimmt sie wieder zu. Andere Eigenschaften, wie die Viskosität, die Dämpfung und andere sind direkt auf die molekularen Bewegungen der Kette zurückzuführen. Bestimmte mechanische Prüfungen charakterisieren diese Eigenschaften des Elastomers. Somit ist es nicht verwunderlich, dass Prozesse, wie die oxidative Alterung, die direkt die Mikrostruktur des Polymers verändern, auch die Eigenschaften des Werkstoffs verändern. Maßgeblich zur breiten Nutzung von Kautschuken und Elastomeren beigetragen hat die von Charles Goodyear im Jahr 1839 entdeckte Vulkanisation. Durch weitmaschige Vernetzung von Kautschuk werden die Formbeständigkeit der entropieelastischen Matrix erhöht und die Kriech- sowie Fließprozesse vermindert, d.h. die bleibende Verformung ist im Idealfall nach einer von außen aufgebrachten Kraft gleich null. Heute gibt es unterschiedliche Kautschuke, die für jeden Anwendungsbereich optimiert sind. Neben Naturkautschuk (NR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), die mengenmäßig größtenteils in der Reifenindustrie Verwendung finden, über den besonders alterungsbeständigen Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), der eine gesättigte Hauptkette besitzt und

für Schläuche und Dichtungen benutzt wird, gibt es ölbeständige Kautschuke mit polaren Gruppen wie der Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), der auch in hydrierter Form als H-NBR Verwendung findet, der in Schläuchen, Antriebsriemen und Dichtungen verarbeitet wird [1]. SBR-Kautschuk ist mengenmäßig der bedeutendste Synthetikautschuk. Moderne, teilweisefunktionalisierte SBR-Typen eignen sich in Verbindung mit Silica als Füllstoff für rollwiderstandsarme Mischungen. In Reifen ist das Verhältnis von Rollwiderstand, Nassgriff und Abrieb damit besonders vorteilhaft. SBR ist beständig gegen polare Flüssigkeiten wie Glykol, Wasser, Alkohol sowie verdünnte, nicht oxidierende Säuren und Laugen. Da er chemisch betrachtet ein ungesättigter, amorpher Kohlenwasserstoff ist, ist er nicht witterungs-, alterungs- und ozonbeständig. Alterungsschutzmittel sind unbedingt erforderlich um eine lange Lebensdauer zu gewährleisten. Überwiegend werden Schwefel-Beschleuniger-Systeme zur Vernetzung verwendet, jedoch ist eine Vernetzung mit Peroxiden ebenfalls möglich. Heute ist Lösungs-SBR essentiell für die Reifenherstellung.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kinetik der ablaufenden Prozesse in Abhängigkeit der Mikrostrukturen der Polymeren, des Vernetzungsgrades und des Füllstoffgehalts mit unterschiedlichsten Methoden zu beschreiben und somit umfassende Informationen zur Oxidationsdynamik zu erhalten. Die erhaltenen Daten sollen in ein Simulationsmodell zur oxidativen Alterung implementiert werden. Das mechanische Materialmodell soll die Erweichung durch Kettenspaltung, die Versteifung durch Nachvernetzung und den Mullins-Effekt beschreiben [2]. Variiert werden der eingesetzte Rohkautschuk bezüglich seines Vinyl- und Styrolgehaltes, die Vernetzungsdichte sowie der Füllstoffgrad. Kenndaten, insbesondere zur Kinetik einzelner Reaktionen, sind eine Voraussetzung für die Lebensdauervorhersage von Elastomeren unter dem Aspekt der thermisch oxidativen Alterung unter statischer Belastung. Die durchgeführten Messungen sollen nicht nur die oxidative Alterung von Vulkanisaten verschiedener SBR-Typen untersuchen, sondern auch ihre Alterungsstabilität bezüglich unterschiedlicher Vernetzungsgrade und Füllstoffe.

1 Theoretischer Teil

1.1 Herstellung von SBR

Die Herstellung von SBR erfolgt über die Verknüpfung der Monomere Styrol und Butadien durch eine Copolymerisation. Dabei können verschiedene Strukturen erhalten werden, die für die Copolymerisation von Styrol und Butadien relevant sind [3]:

- 1) Statistische Copolymere: Zwei Monomere werden willkürlich in die Kette eingebaut. Dies entsteht durch unregelmäßiges Wachstum ($\sim\text{ABBAABAABBBA}\sim$).
- 2) Blockcopolymere: Blockcopolymere bestehen aus langen Sequenzen eines Monomers, der die Sequenz des anderen Monomeren folgt ($\sim\text{AA}\sim\text{AABBB}\sim\text{B}$) [1].

Obwohl die folgenden Typen nicht für den SBR wichtig sind, werden sie der Vollständigkeit halber aufgeführt:

- 3) Alternierende Copolymere: Äquimolare Mengen beider Monomere sind abwechselnd in das Polymer eingebaut ($\sim\text{ABABABAB}\sim$).
- 4) Propfcopolymere: Propfcopolymere stellen verzweigte Blockcopolymere dar.
- 5) Stereoblockcopolymere: Die Bildung erfolgt aus einem einzelnen Monomer, dabei unterscheidet sich die Taktizität der Monomere.

Die Mikrostruktur der Polymere wird direkt über das gewählte Verfahren gesteuert. SBR kann entweder mit der radikalischen Emulsionspolymerisation oder der anionischen Lösungspolymerisation synthetisiert werden. Die Emulsionspolymerisation kann in zwei Varianten, der Kalt- und der Warmpolymerisation durchgeführt werden. Die Temperatur beeinflusst dabei den Verzweigungsgrad der Produkte, der bei der Warmpolymerisation höher ist als bei der Kaltpolymerisation. Die Monomereinheiten sind bei diesem Verfahren statistisch angeordnet. Bei der anionischen Lösungspolymerisation wird das Produkt durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Es entstehen statistische Copolymere oder Blockcopolymere. Ein wichtiger Initiator ist das Butyl-Lithium. In unpolaren

Lösungsmitteln werden Blockcopolymer mit niedrigem Vinylgehalt, in polaren Lösungsmitteln werden statistische Copolymer mit höherem Vinylgehalt erhalten. Durch die anionische Lösungspolymerisation werden maßgeschneiderte Produkte mit folgenden Eigenschaften erhalten: Variation des Styrolgehalts zwischen 5 und 35 %, Variation Vinylgehalts von 10-80 %, statistische Anordnung der Monomere oder Blockcopolymer. Voraussetzung für die anionische Polymerisation bezüglich der Reaktivität der Monomeren sind elektronenziehende Gruppen, wie z. B. in Nachbarschaft einer Doppelbindung, die einen Angriff eines nucleophilen Teilchens am nicht substituierten Kohlenstoffatom möglich machen. Der Polymerisationsgrad hängt von der Monomer- und Initiatorkonzentration ab, da es bei der anionischen Lösungspolymerisation keine Abbruchreaktion gibt [1].

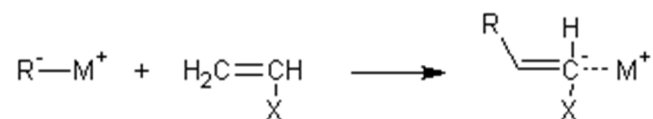


Abbildung 1: Startreaktion der Polymerisation von Styrol-Butadienkautschuk

Die Startreaktion der Polymerisation ist die Reaktion vom Metallalkyl, wie z. B. Butyllithium, mit der Doppelbindung des Olefins in Form einer Addition (Abbildung 1). Das Kettenwachstum erfolgt durch die Addition weiterer Monermoleküle.

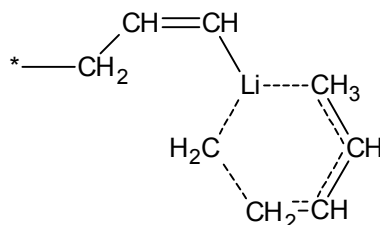


Abbildung 2: Übergangskomplex zur Bildung von 1,4-Butadieneinheiten in unpolaren Lösungsmitteln

Dabei sind die Copolymerisationsparameter von Butadien und Styrol stark unterschiedlich, so dass ohne den Einsatz von polaren Lösungsmitteln ein Blockcopolymer erhalten werden würde. Die Polarität wirkt sich ebenfalls stark auf den Einbau der Butadieneinheiten aus. Es wird angenommen, dass sich in unpolaren Lösungsmitteln ein Übergangskomplex unter der Beteiligung des Metallkations des Metallalkyls und den p-Elektronen des Olefins in Form eines Sechsrings bildet (Abbildung 2). Dadurch entstehen hauptsächlich 1,4-Butadieneinheiten. In polaren

Lösungsmitteln liegt das Metallalkyl dissoziiert vor, was eine Reaktion des Carbanions mit der Allylform des Moleküls bevorzugt. So werden höhere Anteile von 1,2-Butadieneinheiten erhalten, wie in Abbildung 3 dargestellt ist [2].

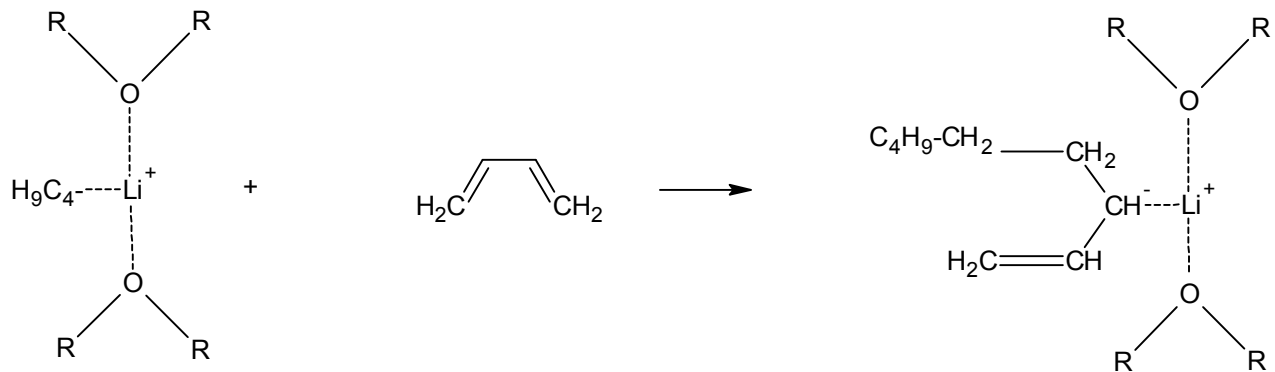


Abbildung 3: Übergangskomplex zur Bildung von 1,2-Butadieneinheiten in polaren Lösungsmitteln

1.2 Füllstoffe

Füllstoffe werden nicht nur zur Kostenreduzierung eingesetzt, aktive Füllstoffe führen zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften und haben zum Beispiel eine verstärkende Wirkung. Dies zeigt sich in den physikalischen Parametern wie z. B. der Viskosität, der Härte, dem Abriebverhalten und des Zug-Dehnungs-Verhaltens. Eine große Bandbreite bezüglich der Aktivität haben Ruße und Kieselsäuren. Die verstärkenden Effekte werden als Summe zusammengefasst und basieren auf der spezifischen Oberfläche und den chemischen Eigenschaften der verschiedenen Füllstoffe. Füllstoffe sind im Allgemeinen aus Primärpartikeln aufgebaut, die Aggregate bilden. Die Partikelgröße und die Oberflächenaktivität sind wichtige Charakterisierungsmerkmale der Füllstoffe. Bei einem Vergleich von Kieselsäure und Ruß gleicher Partikelgröße ist Ruß im Allgemeinen der wirksamere verstärkende Füllstoff.

Kieselsäure ist ein anorganischer Füllstoff, der unter anderem nach der spezifischen Oberfläche (BET) klassifiziert wird. Chemisch ist die Oberfläche der Kieselsäuren

durch Silanol- und Siloxangruppen, die in verschiedenen Anordnungen vorliegen, charakterisiert. Diese isolierten, vicinalen und geminalen Gruppen [4] besitzen unterschiedliche Aktivitäten und begründen die Oberflächenenergien (Abbildung 4).

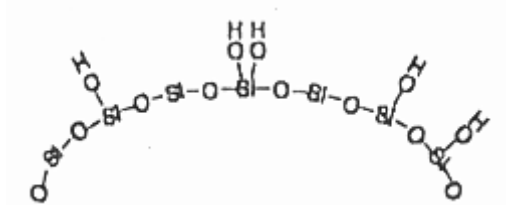


Abbildung 4: *Isolierte, vicinale und geminale Silanolgruppen*

Die Silanolgruppen sorgen außerdem für eine Erhöhung der Polarität der Kieselsäure. Zusätzlich ist Kieselsäure in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, was eine Agglomerisierung begünstigt. Des Weiteren ist sie hygroskopisch und weist somit einen Wassergehalt auf, wobei das Wasser sowohl als physikalisch adsorbiertes Wasser als auch über Wasserstoffbrückenbindungen und als Kristallwasser eingebunden sein kann. Eine Trocknung über 160 °C entfernt gebundenes Wasser und Kristallwasser und spaltet auch Wasser aus vicinalen Silanolgruppen ab.

Da Kieselsäure eine höhere Oberflächenenergie als Ruß besitzt, sind die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen größer, das heißt, die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes erfolgt schon bei geringeren Füllstoffgehalten [5]. Die geringe dispersive Oberflächenenergie bewirkt eine relativ schlechte Wechselwirkung mit dem Kautschuk. Durch eine Modifizierung der Silanolgruppen mit Silanen wird die Wechselwirkung besonders mit unpolaren Kautschuken verbessert. Im Idealfall wird die BET-Oberfläche durch diese sogenannte Silanisierung nicht beeinflusst [5].

Diese Anbindung von Polymer an den Füllstoff ist im Kieselsäure-Polymersystem ohne die Silanisierung sehr schwierig. Chemisch bedeutet dies, dass eine hydrophobe Schicht auf den Kieselsäurepartikeln aufgebracht wird. Bei Verwendung von Silanisierungsreagenzien, die zusätzlich eine Thiol- oder sulfidische Funktionalität besitzen, kann durch die Vulkanisation eine chemische Bindung zwischen Füllstoff und Polymer erreicht werden.

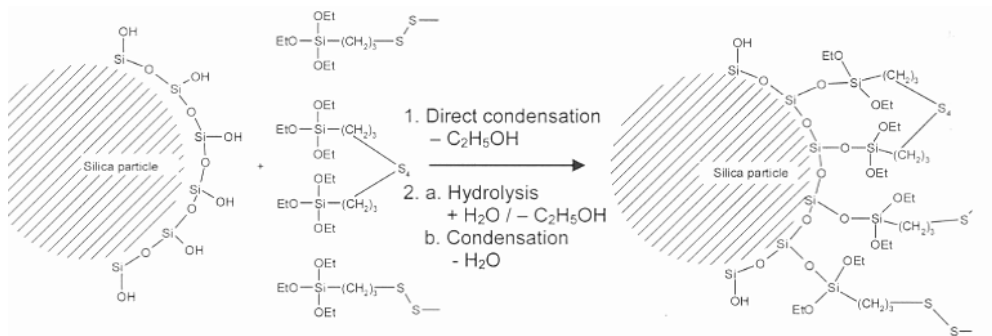


Abbildung 5: Silanisierungsreaktion: 1. Schritt

Im ersten Schritt (Abbildung 5) der Reaktion werden Alkoxygruppen auf die Silanolgruppen aufgebracht. Hier wird dafür z. B. das difunktionelle Silan TESPT ($[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{S}_2]_2$) verwendet. Im zweiten Schritt der Reaktion (Abbildung 6) reagieren die Ethergruppen des Silans unter weiterer Ethanol- und auch Wasserabspaltung, dabei wird die hydrophobe Schicht gebildet. Bei der Vulkanisation erfolgt potentiell die Anbindung des Polymers über die Schwefelbrücken. Der zweite Reaktionsschritt läuft nicht komplett ab, dies behindert den praktischen Nutzen jedoch nicht [6].

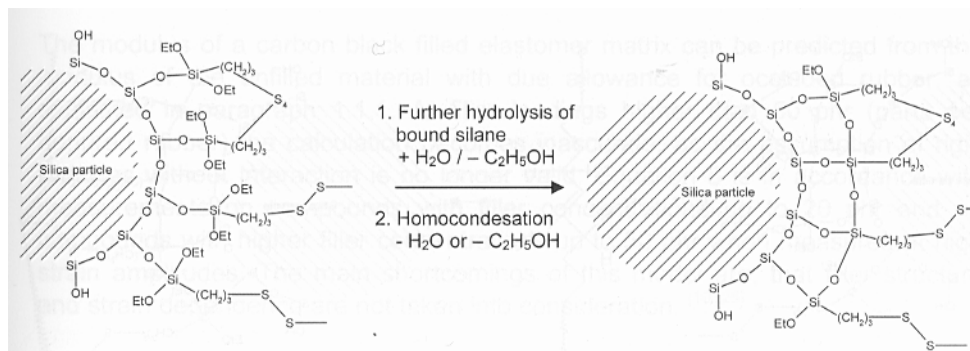


Abbildung 6: Silanisierungsreaktion: 2. Schritt

Die von Xiang aufgenommenen SEM-Fotos in Abbildung 7 zeigen anhand von Butylkautschuk anschaulich die Agglomerisierung von Silicapartikeln während der Alterung. Die Fehlstellenbildung wird damit verstärkt, was sich signifikant auf die Untersuchung der Alterung mittels mechanischer Prüfungen auswirkt [7].

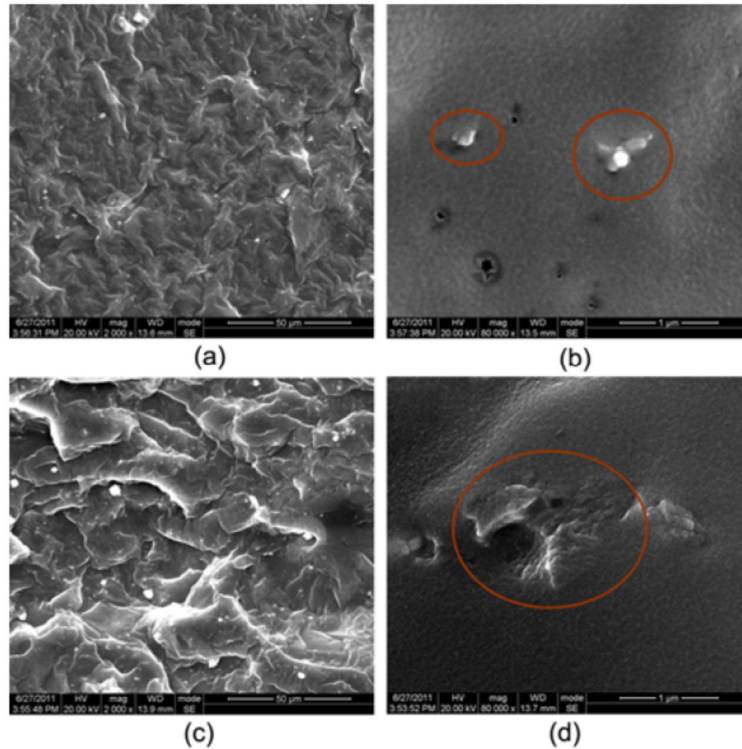


Abbildung 7: SEM Fotos von gealterten mit Silica gefüllten Proben:
a) nichtgealterte Probe mit einer Vergrößerung von 2000,
b) nichtgealterte Probe mit einer Vergrößerung von 80.000,
c) gealterte Probe mit einer Vergrößerung von 2000,
d) gealterte Probe mit einer Vergrößerung von 80.000 [7]

Es gibt Methoden, mit Antioxidantien funktionalisierte Silica-Typen herzustellen. So haben Pan et al. N-Phenyl-1,4-phenyldiamin (PDDA) und 3-Glycidioxypropyl-trimethoxysilane synthetisiert, was eine Anbindung von Antioxidans an die Silica Oberfläche bedeutet. Dies steigert nicht nur die Alterungsstabilität des Vulkanisats sondern verbessert auch die Zugfestigkeiten [8]. Zhong findet eine bessere Anbindung des Silicas und damit verbesserte mechanische Eigenschaften bei der Verwendung mit MBT-modifiziertem Silica [9].

1.3 Physikalische Eigenschaften

Physikalische Daten wie zum Beispiel aus dem kontinuierlichen Spannungsexperiment (Zugversuch) machen eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Einflüssen unmöglich. Dennoch sind durch diese Experimente verschiedene Informationen zugänglich. So ist der Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven auch vom Alterungsgrad des Materials abhängig. Die Steigung des Spannungsanstiegs ist bei gealtertem Material höher als bei ungealtertem. Dies ist dann der Fall, wenn eine Neuvernetzung den Molmassenabbau überwiegt. Dies liegt an verschiedenen Faktoren, die direkt in den Vernetzungsreaktionen begründet liegen [10]. Es gibt verschiedene Daten und Größen, die aus dem Zugversuch bestimmt werden können, wie Dehnungen und Kräfte. So ist die Reißdehnung ε_R eine Längendehnung in %, die Reißfestigkeit σ_R ist der Quotient aus der maximalen Höchstkraft F_{\max} im Moment des Reißens und dem Anfangsquerschnitt A_0 . Bei Elastomeren ist die Reißfestigkeit gleich der Zugfestigkeit. Der Bruch tritt auf, wenn die Bruchspannung überschritten wird. Fehlstellen im Material initiieren die Bruchbildung [11]. Spannungswerte $[\sigma_i]$ können zu bestimmten Dehnungen aufgezeichnet werden [1]. Zhao und Ghebremeskel untersuchten den Einfluss der Ursprungsmolmasse auf die Ermüdungslebensdauer an rußgefüllten SBR-Vulkanisaten [12]. Es kann ein signifikanter Anstieg der Festigkeit mit steigendem Molgewicht beobachtet werden. Dies ist bis zu einem Molgewicht von $5 \cdot 10^5$ der Fall, danach wird ein Plateau erreicht. Die Ermüdungslebensdauer steigt mit höherer Molmasse an, dies wird der höheren Verzweigung von SBR-Typen geringerer Molmasse zugeordnet, da sie eine Mikroheterogenität verursachen und somit die Ermüdungslebensdauer verkürzen. Stark wirkt sich darauf auch der Styrolgehalt des verwendeten Kautschuks aus. Je höher der Styrolgehalt ist, desto höher ist wiederum die Ermüdung. Die Benzylgruppen erschweren die Rotation der Polymerkette, was eine höhere Steifigkeit des Vulkanisats zur Folge hat.

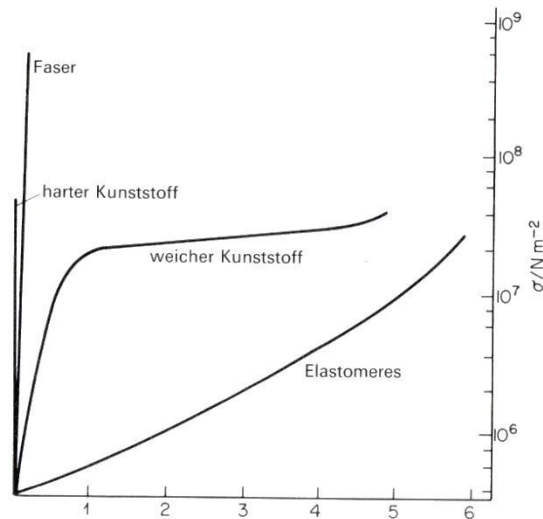


Abbildung 8: Verlauf von Zug-Dehnungskurven unterschiedlicher Materialien [3]

Abbildung 8 veranschaulicht die Zug-Dehnungskurven von Elastomeren und Kunststoffen. Klar ist die große Steigung bei spröden Materialien zu erkennen, je nachgiebiger das Material ist, desto geringer ist die Steigung der Zug-Dehnungskurve, wobei die Bruchdehnung im Allgemeinen steigt. Bei Kunststoffen verläuft die Zug-Dehnungskurve nach steilem Anstieg nahezu horizontal, da hier Fließprozesse einsetzen.

1.4 Schwefelvernetzung

1.4.1 Allgemeines zur Schwefelvernetzung

Während der Vulkanisation werden die langen Kautschukmoleküle (100000-500000 MV) weitmaschig vernetzt. Zwischen den Netzstellen liegen Polymerkettensegmente mit einem Molgewicht von ca 4000-10000 g/mol [13]. Bei der Vernetzungsdichte wird die Netzbogendichte v_e von der Netzknotendichte X_{LD} unterschieden. Die Netzbogendichte gibt die Anzahl der Polymersegmente mit der Molmasse M_e pro Volumen in mol/cm^3 an, die Netzknotendichte hingegen gibt die Anzahl von Netzknoten pro Volumen in mol/cm^3 an. Die Netzknotendichte ist abhängig von der Funktionalität, d. h. wie viele Netzbogensegmente der Netzknoten miteinander verbindet. Deshalb kann ohne Kenntnis der Funktionalität der Netzknotendichte, die

Netzbogendichte nicht mit der Netzknotendichte präzise berechnet werden. Allerdings ist als Mittelwert von einer Funktionalität der Netzknoten von vier auszugehen. Es gilt in Gleichung 1:

$$XLD = \frac{2\vartheta e}{f} \quad (1)$$

Das Vernetzungssystem sowie der Vernetzungsgrad beeinflussen die Eigenschaften des Vulkanisats. Herstellungstechnische Parameter wie Inkubationsphase, die Vulkanisationsgeschwindigkeit und die Höhe der Vernetzungsdichte haben Einfluss auf die Verarbeitung der Mischung. Dabei spielt auch die thermische Beständigkeit eine Rolle. Neben der Vernetzungsdichte, die durch die Konzentration der Vernetzungsstellen gegeben ist, beeinflussen auch die Art dieser Vernetzungsstellen sowie die Anzahl von Verschlaufungen und Kettenenden das Vulkanisationsverhalten des Elastomers und somit auch die thermische und oxidative Alterung. Durch chemische Faktoren wie die Auswahl und die Konzentration des Beschleuniger/Schwefelsystems kann die Vernetzungsdichte und die Art der Vernetzungsstellen stark beeinflusst werden. Somit existieren, im Idealfall, im Elastomer regelmässig angeordnete Netzstellen und regelmäßig verteilte Mono- bis Polysulfidbrücken neben Verschlaufungen und freien Kettenenden sind statistisch verteilt. Im Endvulkanisat befinden sich noch Schwefel und Beschleunigerreste undefinierter Struktur [13]. Einige Eigenschaftsänderungen von Vernetzungssystemen gelten übergreifend für verschiedene Elastomertypen. So nehmen Spannungswerte, Härte und Elastizität zu, Reißdehnung, Hysterese, Dämpfung und bleibende Verformung nehmen ab, der Weiterreißwiderstand und die Zugfestigkeit durchlaufen ein Maximum (Abbildung 9).

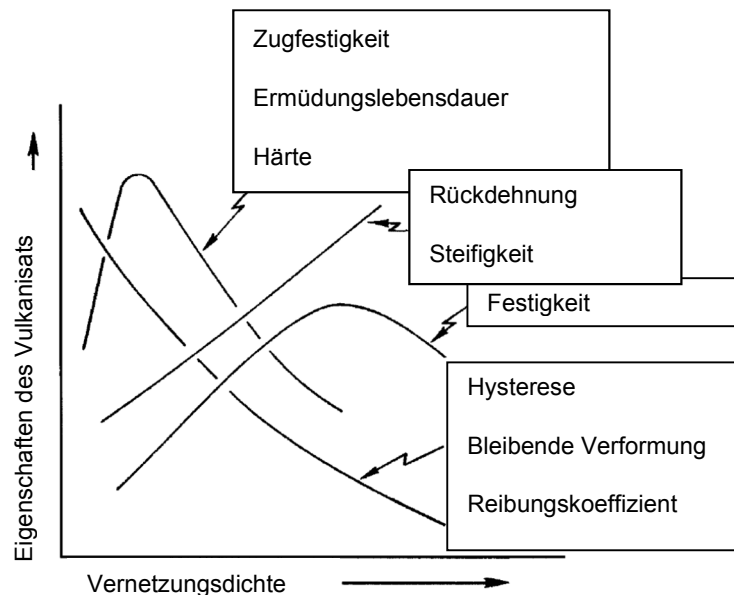


Abbildung 9: *Eigenschaften des Vulkanisats bezüglich der Vernetzungsdichte*

1.4.2 Schwefelvernetzung mit CBS

Die Vernetzungsdichte ist definiert als die Anzahl der Netzstellen pro Volumeneinheit des Polymeren in mol/cm^3 . In dieser Arbeit wird das bisher gut untersuchte System N-Cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid (CBS)/S verwendet. Hierbei werden die Anteile von CBS/S im gleichen Maße verändert, um eine gleichbleibende Verteilung von S1-SX-Brücken zu erhalten. CBS besitzt eine Zersetzungstemperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14] und gehört zur Gruppe der Benzthiazolsulfenamid-Beschleuniger. Sulfenamide reagieren, wie andere Sulfenamide, nicht direkt mit dem Kautschuk, sondern bilden mit ZnO und Schwefel einen Schwefel-Beschleuniger Komplex als Zwischenprodukt, der mit den Kohlenstoffatomen in α -Stellung zur Doppelbindung des Kautschuks unter Bildung von Netzstellen reagieren kann [1]. Technischer Schwefel besteht aus S8-Ringen und ist ein Gemisch aus α -rhombischem und β -monoklinem Schwefel. Beim Erhitzen bildet sich ein Gemisch aus λ - und μ -Schwefel, dieser ist hochmolekular und wird auch polymerer Schwefel genannt. Die Löslichkeit von Schwefel in SBR-Kautschuk steigt mit der Temperatur an. Sie liegt bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1,1 phr und bei $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 8,8 phr [15]. Die Reaktionen der Vulkanisation zu beschreiben ist notwendig, da auch Verbindungen dieses Ursprungs einen Einfluss auf das Alterungsverhalten des Elastomers haben. Zur Veranschaulichung ist der Schwefelübertragungskomplex in Abbildung 10 dargestellt.

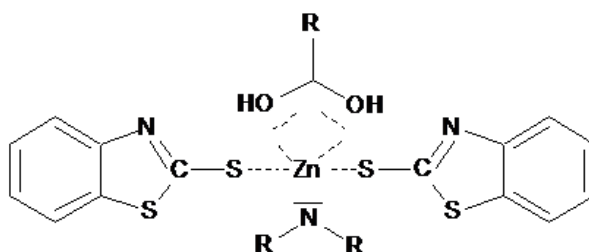


Abbildung 10: Schwefelübertragungskomplex eines Schwefel/MBT/ZnO-Systems

Ein verallgemeinerter Reaktionspfad ist bei A. Y. Coran am Beispiel des Benzthiazol-Beschleunigers 2-Mercaptobenzthiazol (MBT) gegeben. Während des Vulkanisationsprozesses wird MBT aus CBS gebildet, aufgrund dieses Umstandes gilt das folgende Reaktionsschema auch für die Abläufe in den in dieser Arbeit behandelten CBS/S-Mischungen. Die Reaktionsschritte sind in Abbildung 11 folgendermaßen beschrieben: Der Beschleuniger reagiert unter Ausbildung eines organischen Radikals (Ac) mit Schwefel zu monomeren Polysulfiden der Struktur Ac-S_x-Ac [13].

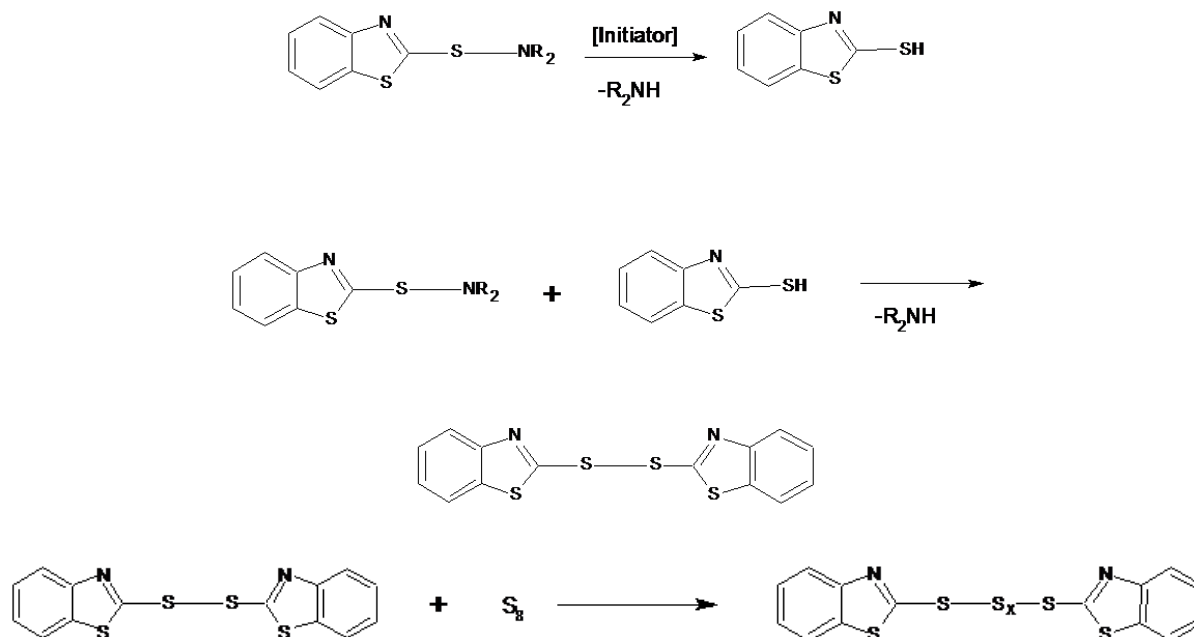


Abbildung 11: Bildung eines Schwefelübertragungskomplexes von MBT

Es erfolgt eine Reaktion mit dem Kautschuk zu R-S_x-Ac. In SBR wird das aus CBS entstehende MBT miteingebunden. Als letzter Reaktionsschritt erfolgt, wie in Abbildung 12 gezeigt, die R-S_x-R Bindung.

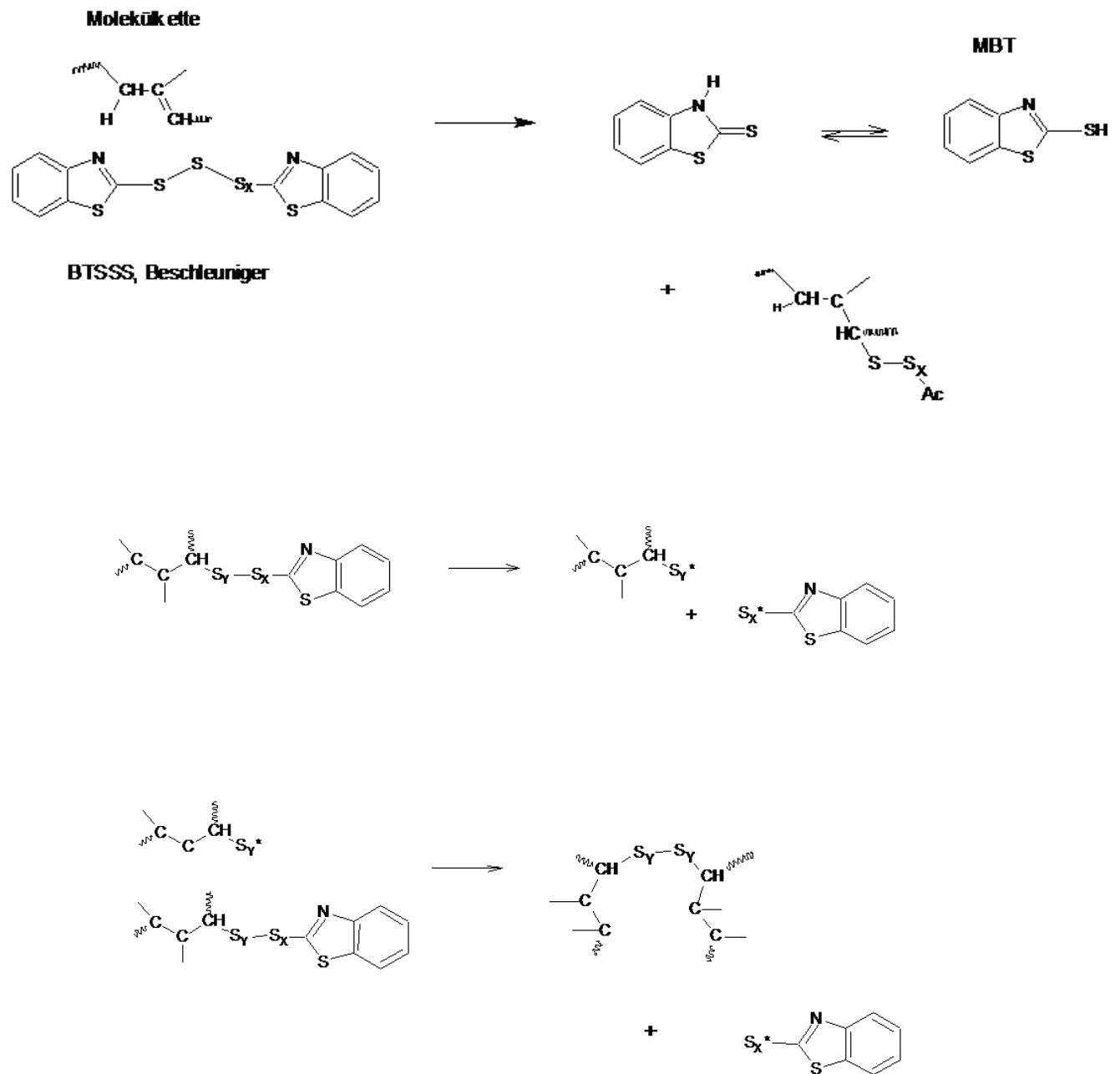


Abbildung 12: Reaktionsschema der Vernetzung mit MBTS

Dabei treten Mono-, Di- und Polysulfidbrücken auf. Keinen Beitrag zum Netzwerk liefern bei einer Nebenreaktion gebildete Thioether. Eine anschauliche Darstellung der Vielzahl von möglichen Verknüpfungen ist in Abbildung 13 dargestellt. Das Bild des Netzwerkes wird durch die Konzentration und Funktionalität der Vernetzungsstellen, die Kettenlänge und die Konzentrationen von Verschlaufungen und Kettenenden beschrieben [16]. Rückstände von Vulkanisationschemikalien befinden sich zusätzlich zu den oben genannten Bindungsmöglichkeiten im Endprodukt [13].

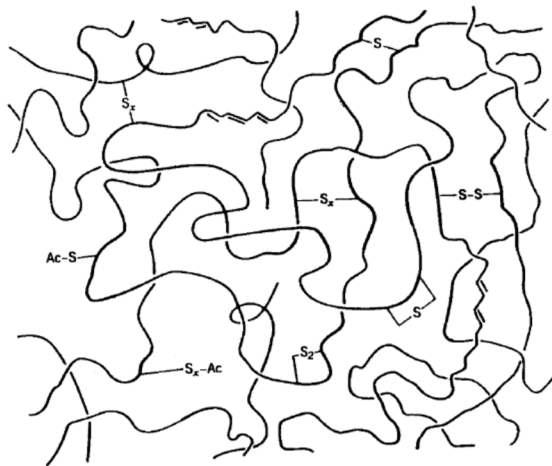


Abbildung 13: Arten von Schwefelbrücken und unterschiedliche Kettenmodifikationen

1.4.3 Charakterisierung der Vernetzung

Um das Schwefelnetzwerk quantitativ zu beschreiben, kann eine Quellung durchgeführt werden. Die Flory-Rehner Gleichung (2) gibt den Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und des aufgenommenen Lösungsmittelvolumens im Gleichgewicht unter Berücksichtigung des χ -Parameter aus [17, 18] hergestellt wird.

$$M_{(CS)} = - \frac{\rho \left(1 - \frac{2}{\Phi}\right) V_1 \left(v_r^{\frac{1}{3}} - 0.5 v_r\right)}{\ln(1 - v_r) + \chi v_r^2 + v_r} \quad (2)$$

Der χ -Parameter wird aus Tabellenwerken entnommen und beschreibt die Polaritätsdifferenz von Lösungsmittel und Polymer. Da die Vernetzung maßgeblich die Eigenschaften des Vulkanisats beeinflusst, können durch rheometrische Messungen Rückschlüsse auf die Vernetzungsdichte gezogen werden. Die Rheologie ist eine Wissenschaft, die sich mit der Deformation und dem Fließen von Substanzen beschäftigt. Sie beinhaltet das Fließverhalten von Flüssigkeiten und die Deformation von Festkörpern und charakterisiert die viskoelastischen Eigenschaften. Rheologische Daten werden mit verschiedenen rheometrischen Messtechniken ermittelt. Grundlage der Rheometrie, hier des verwendeten Torsionsschubvulkameters, ist die Messung des Drehmoments S , welches für die Verformung der zu vernetzenden Kautschukmischung zwischen zwei Rotoren notwendig ist. Mit definierter Frequenz und festgelegtem Deformationswinkel wird eine Scherbelastung auf das Material in Gegenwart der Vulkanisationstemperatur ausgeübt. Für die Drehmomentdifferenz von Beginn des Experiments bis zum Ende der Vernetzungsreaktion gilt nach Gleichung 3:

$$\Delta S \cong G = \nu_e \cdot R \cdot T \quad (3)$$

Aus einer Rheometerkurve, wie sie beispielhaft in Abbildung 14 dargestellt ist, werden Werte für die Inkubationszeit (t_i), den Minimalwert (F_a), und den End- bzw. Maximalwert (F_∞) ermittelt. F_t ist die Schubkraft bei einer Zeit (t_x). Die Inkubationszeit wird durch den Schnittpunkt zwischen der Tangente der Steigung und einer Geraden auf Höhe der Minimalkraft bestimmt.

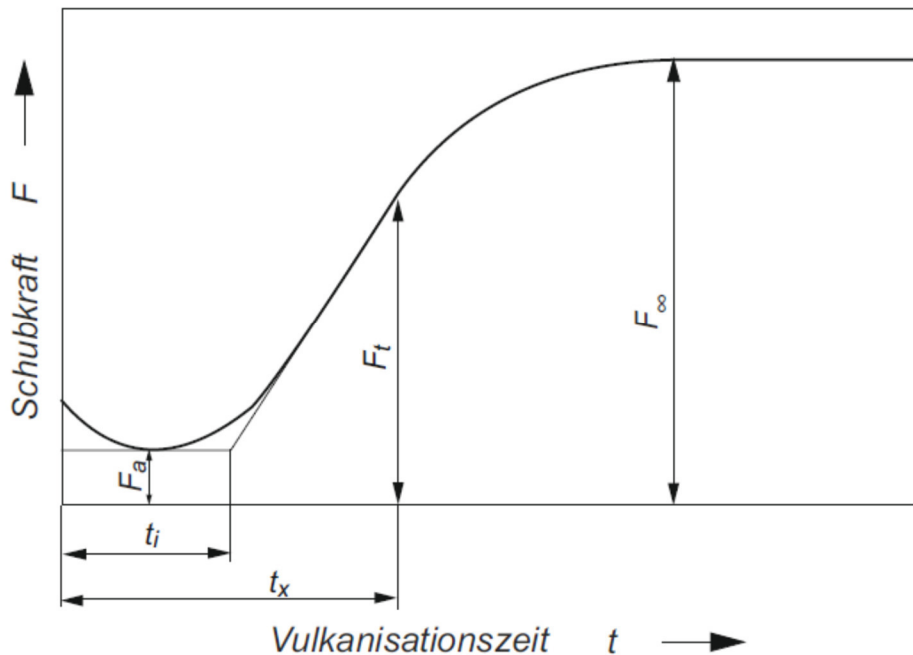


Abbildung 14: Ideale Vernetzungsisotherme

Die anfängliche Schubkrafterniedrigung ist auf die Erweichung des Materials unter Temperaturerhöhung zurückzuführen. Die Vernetzung beginnt bei F_a , was eine gemessene Schubkraftserhöhung zur Folge hat. Die Inkubationsphase tritt auf, weil die zur Vernetzung notwendigen Vorreaktionen, wie die Bildung des Schwefelübertragungskomplexes, die in Kapitel 1.4.2 beschrieben sind, ablaufen. Die Rheometerkurve zeigt oft eine Reversion bei Dienkautschuken, was auf einen ungünstigen Alterungsverlauf hindeutet [19]. Abbildung 15 zeigt die typischen Rheometerkurvenverläufe.

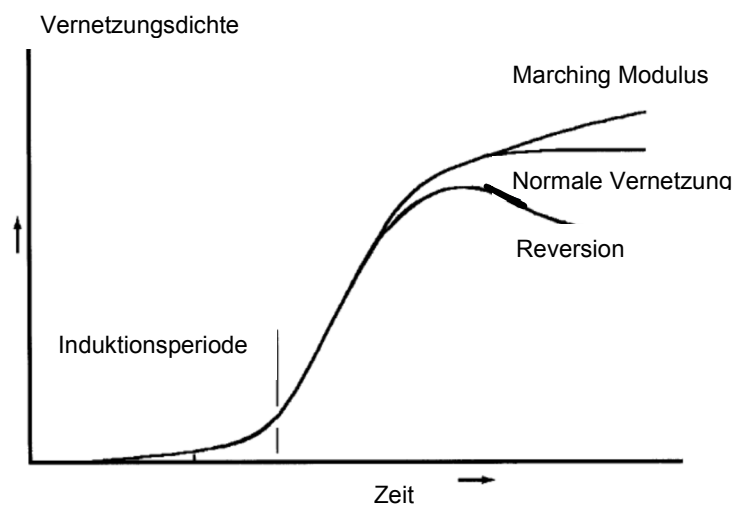


Abbildung 15: Verlauf von Rheometerkurven

1.5 Thermische Alterung

Die Umwandlung von Di- zu Monosulfidgruppen erfolgt unter anderem bei thermischer Belastung bis zu 120 °C. Dies wird bei [19] gezeigt. Bei Levin et al. wird ein Abfall des T_2 -Wertes von ^{13}C -NMR-Messungen aufgrund von Umwandlungen der polysulfidischen zu di- und monosulfidischen Brücken beschrieben [20]. Dabei wird davon ausgegangen, dass BR und SBR den gleichen Typ Netzwerk ausbilden, sie zeigen fast identische Verschiebungen im Bereich der schwefelsubstituierten Kohlenstoffatome. Begründet wird dies dadurch, dass die Bildung von Schwefelbrücken in der Nähe von Phenylgruppen behindert ist [21]. Abbildung 16 zeigt die thermische Alterung eines CBS/S vernetzten SBR-Vulkanisats. Die Reduzierung von polysulfidischen Brücken zugunsten der monosulfidischen wurde mit der Thiol-Amin Methode verfolgt [22]. Es ist zu beobachten, dass bei einem höheren Vinylanteil des Rohkautschuks eine größerer Anzahl von monosulfidischen Netzknoten anfänglich im Vulkanisat ausgebildet werden, weil die Vulkanisation durch die Seitengruppen verlangsamt wird. Diese monosulfidischen Bindungen wirken sich negativ auf die Lebensdauer aus [22].

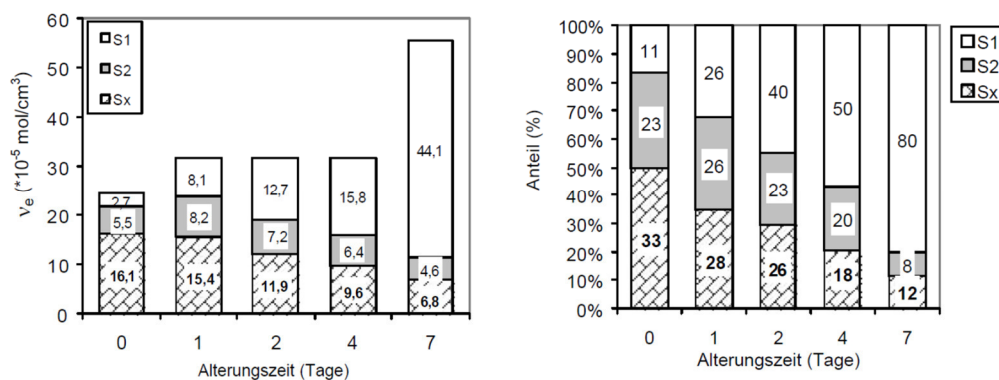


Abbildung 16: Änderung der Netzgabendichte und der Netzknotenstruktur eines SBR-Vulkanisats in Abhängigkeit von der Alterungszeit [22]

Die S-S Bindung ist schwächer als die C-C Bindung und wird ebenfalls oxidiert. Die Sulfonylradikale sind stabiler als die Thiylradikale und reagieren letztendlich mit

Alkylradikalen. Die Schwefelbrücken selbst können unter oxidativen Bedingungen bis zum Sulfat oxidiert werden [23].

1.6 Oxidative Alterung von SBR

Aufgrund seiner Struktur aus langkettigen Kohlenwasserstoffen, mit oft hohem ungesättigtem Anteil ist, der Werkstoff Kautschuk nicht stabil gegenüber Alterung. Dabei ist die oxidative Alterung der Hauptfaktor des Materialversagens des Polymers [24]. Temperatur, Luft, Sauerstoff und UV-Licht besitzen einen maßgeblichen Einfluss auf die Kinetik der oxidativen Alterung. Ozon verkürzt ebenfalls die Lebensdauer, dies läuft jedoch nach einem anderen Mechanismus als die Oxidation ab. Anfänglich gibt es eine Induktionsperiode, in der nur geringe Eigenschaftsänderungen zu verzeichnen sind, anschließend erfolgt die erst schleichende, sich dann beschleunigende Änderung der Eigenschaften. Aufgrund ihrer Elastizität werden Elastomere oft in Bauteilen eingesetzt, wobei sie durch Dynamik oder Kontakt mit verschiedenen Medien weiteren Belastungen ausgesetzt sind. Die Oxidation von Polymeren verläuft durch die geringere Kettenbeweglichkeit langsamer als in niedrig viskoser Phase, außerdem ist die Radikalstabilität im Gegensatz zum Monomer erhöht. Des Weiteren ist der Übergang der sp^2 -Konformation zur reaktionsgünstigeren sp^3 -Konformation erschwert [25].

Die Oxidation weitestgehend zu unterbinden ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Hier soll auch die Verwendung von Alterungsschutzmitteln erwähnt werden, die in [26-30] beschrieben wird. Dazu kommen Spezialfälle wie z. B. die Verwendung von nanodispersiertem Clay [31] oder als Antioxidans funktionalisiertes Silica in SBR Kautschuken [32]. Phänomenologisch beobachtet man im Verlaufe der Alterung von Elastomeren eine Erweichung und/oder eine Verhärtung des Materials. So zeigen beispielsweise Vulkanisate auf Basis von Naturkautschuk (NR), Polyisoprenkautschuk (IR) und Butylkautschuk (IIR) eine Erweichung und Styrolbutadienkautschuk (SBR) und Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM) eine Verhärtung. NR zeigt einen typischen Abfall der Reißdehnung in Alterungsversuchen [33-34]. Dies betrifft auch die Alterung durch Bestrahlung bei $\lambda > 290 \text{ nm}$ [35] und sogar von Alterung von NR in Meerwasser [36].

Die Materialveränderungen infolge thermisch-oxidativer Reaktionen haben ihren Ursprung in konkurrierenden Mechanismen der ablaufenden Oxidationsreaktionen. Die Abbildungen 17 und 18 zeigen schematisch die wichtigsten ablaufenden Reaktionen [37], welche eine radikalisch initiierte Nachvernetzung mit Verhärtung des Materials oder eine Kettenspaltung mit Erweichung zur Folge haben. Ferradino untersuchte peroxidisch vernetzte Vulkanisate, deren Mechanismus von Verhärtung und Erweichung auch auf schwefelvernetzte Vulkanisate übertragen werden kann, da die Oxidation am Kohlenstoffgerüst des Polymers stattfindet. Generell erfolgt eher eine Verhärtung des Materials, wenn jedoch eine hohe sterische Abschirmung existiert, wie durch die Methylgruppen bei NR, wird die Disproportionierungsreaktion bevorzugt [35]. Nach der Disproportionierung zeigt sich phänomenologisch eine Erweichung. Dieser phänomenologische Alterungsverlauf des SBRs wird mittels verschiedener mechanischer Untersuchungen auch bei [38] nachgewiesen. Die Sauerstoffkonzentration besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. So beschreibt Shelton, dass bei einer geringen Sauerstoffkonzentration, wie bei massigen Probekörpern, eher eine Rekombination von Kohlenstoffradikalen abläuft [39].



Abbildung 17: Zur Erweichung führende Kettenspaltungsreaktion nach Ferradino [37]



Abbildung 18: Zur Verhärtung führende Vernetzungsreaktion nach Ferradino [37]

In [40] werden die konkurrierenden Verhärtungs- und Erweichungsreaktionen von NR und EPDM mittels FT-IR untersucht. Ihr Verhalten wird direkt auf die Mikrostruktur der

Polymere zurückgeführt. In NR ist ein tertiäres Kohlenstoffatom vorhanden, aus dem tertiäre Hydroperoxide gebildet werden, bei EPDM können dagegen sekundäre Hydroperoxide gebildet werden. So läuft bei NR bevorzugt die Kettenspaltungsreaktion ab, bei EPDM die Nachvernetzung. So beschreiben Colin und Andouin an Polyisopren-Kautschuk, dass Oxidationen in Vulkanisaten langsamer geschehen als im Rohkautschuk, da die Schwefelverbindungen die Anzahl der Hydroperoxide über einen nicht-radikalischen Prozess reduzieren können [41].

1.6.1 Oxidationsmechanismus nach Bolland

Als Mechanismus für die oxidative Alterung von Elastomerwerkstoffen ist ein Radikalkettenmechanismus von Bolland et al. schon 1945 gezeigt worden [42-44]. Bei der Oxidation handelt es sich um eine Kettenreaktion, in der Kohlenwasserstoffradikale gebildet werden, die Sauerstoff einbinden und mit dem nächsten Kohlenwasserstoff zu Hydroperoxiden reagieren. Der Radikalkettenmechanismus ist dabei nicht strittig. Belege hierfür sind unter anderem die steigende Reaktionsgeschwindigkeit bei fortlaufender Oxidation sowie die Unabhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Im folgenden Reaktionsschema in Abbildung 19 sind die Gleichungen auf der Grundlage von Bolland et al. nach Huntink et al. [45] mit den Abschnitten Initiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch dargestellt.

Initiierung



Kettenwachstum



Terminierung



Abbildung 19: Reaktionsmechanismus der Oxidation nach Bolland

Im Folgenden wird auf die Teilschritte der Oxidation eingegangen. Bei den Initiierungsreaktionen wird beschrieben, warum es aufgrund von Stabilität und der sterischen Hinderung zu unterschiedlichen Reaktionsverläufen kommen kann.

Zerfallsreaktionen unter Sauerstoff

Bei Initiierungsreaktionen mit Sauerstoff werden üblicherweise Hydroperoxide gebildet, bei Elastomeren werden zusätzlich H_2O und CO_2 gebildet. Dabei ist der Zerfall der Hydroperoxide auch von ihrer Konzentration abhängig. So gibt es nach Zlatkevici drei Zerfallsreaktionen, die relevant sind [46]:



Die Reaktionen unterscheiden sich jedoch gravierend. So ist Reaktion (R13) als monomolekularer Zerfall eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 150-170 kJ/ mol. Durch die hohe Aktivierungsenergie ist dieser Ablauf gehemmt. Reaktion (R14) stellt eine Reaktion pseudo-erster Ordnung dar, Reaktion (R15) eine Reaktion zweiter Ordnung, die im Polymer nur in einer geringen Anzahl und nicht über das gesamte Probenvolumen abläuft. Reaktion (R14) ist der im Polymer dominierende Zerfall der Hydroperoxide [46]. Der Verlauf der Reaktion erfolgt autoxidativ, es gibt jedoch bei $t = 0$ min eine geringfügige Oxidationsrate. Dies deutet auf die Anwesenheit zweier verschiedener Reaktionstypen hin. Chemisch gesehen, erfolgt keine Addition an die Doppelbindung, sondern eine Abspaltung eines Wasserstoffatoms in α -Stellung zur Doppelbindung. Das so gebildete Radikal reagiert anschließend mit Sauerstoff. Energetische Betrachtungen zeigen, dass die unterschiedlich substituierten Kohlenstoffatome einen großen Einfluss auf die Bindungsstärke und auf die Radikalstabilität besitzen.

- | | |
|---|--|
| • $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-H}$ | $\text{DH}^\circ = 364 \text{ kJ/mol}$ |
| • $(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$ tert | $\text{DH}^\circ = 389 \text{ kJ/mol}$ |
| • $(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$ sek | $\text{DH}^\circ = 396 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-H}$ prim | $\text{DH}^\circ = 410 \text{ kJ/mol}$ |

Abbildung 20: Dissoziationsenergien der C-H Bindung in verschiedenen Kohlenwasserstoffen [47]

Die C-H Bindungsenergien nehmen in der Reihenfolge prim > sek > tert ab. Die Werte sind in Abbildung 20 dargestellt. Die entstehenden Radikale besitzen auch eine stark unterschiedliche Stabilität. So nimmt die Stabilität der Radikale in der Reihe prim > sek > tert zu [47]. Die energetischen Unterschiede der gebildeten Alkylradikale sind für die

unterschiedlichen Bindungsstärken im Molekül verantwortlich. Dies spiegelt sich direkt in der Bildung der möglichen verschiedenen Hydroperoxide aus den verschiedenen Radikalen wieder. Die gebildeten Radikale unterscheiden sich bezüglich ihrer Stabilität und beeinflussen direkt den Ablauf der oxidativen Alterung. Der Einfluss der Mikrostruktur ist klar in dieser Radikalstabilität der Strukturelemente wiederzufinden. Sie lautet im Fall des SBR-Kautschuks Benzyl > Vinyl > 1,4-Butadieneinheit. Der bevorzugte Reaktionsort ist wie oben beschrieben das α -Kohlenstoffatom. Die folgenden Darstellungen aus [48] beschreiben anschaulich die Unterschiede der Hydroxidbildung auf Grundlage der verschiedenen Strukturelemente. Abbildung 21 zeigt die Oxidation im aliphatischen Teil des SBRs, Abbildung 22 die Reaktion im aromatischen Teil. Bei den verschiedenen Strukturtypen findet der Sauerstoffeinbau an der Hauptkette statt. Die seitenständigen Substituenten bleiben während der Oxidation bestehen.

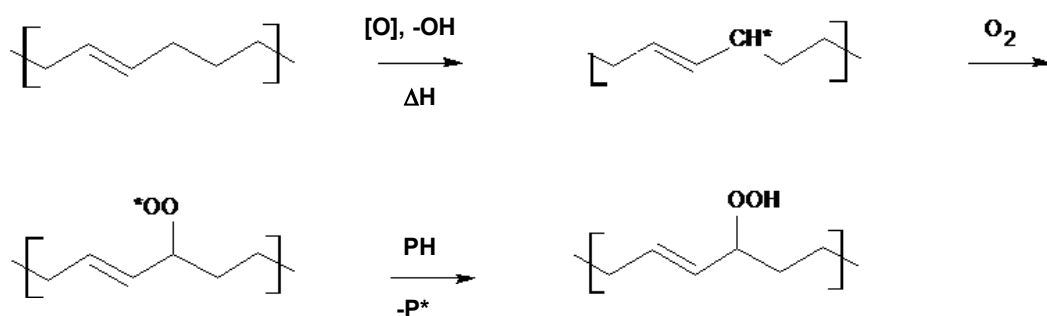


Abbildung 21: Reaktion von Sauerstoff mit dem aliphatischen Teil des SBRs

Die größere Radikalstabilität des Benzylradikals wird aus den Strukturformeln ersichtlich, wobei auch die sterische Abschirmung eine große Rolle spielt. Die größere Beständigkeit von SBR-Typen mit hohem Styrol- und Vinylgehalt wird so klar ersichtlich. NMR-Messungen zur Untersuchung der thermischen Alterung eines mit CBS/S vernetzten SBR-Kautschuks zeigen eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Mikrostruktur. Generell bewirkt ein höherer Vinylgehalt eine niedrigere Kettenbeweglichkeit [22].

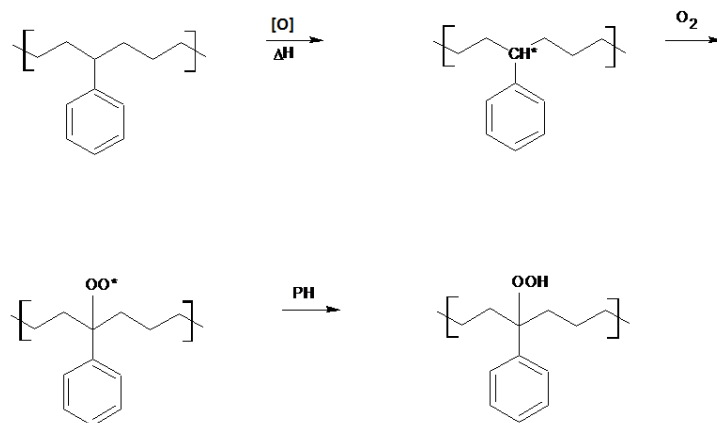


Abbildung 22: Reaktion von Sauerstoff mit dem aromatischen Teil des SBRs

Der Prozess der Wasserstoffabstraktion kann so beschrieben werden, dass die sp^3 -Hybridisierung am Kohlenstoffatom aufgehoben wird und nun sp^2 -Hybridisierung vorliegt. Dies wurde am Methanmolekül durch spektroskopische Methoden bestätigt und kann auf andere Alkylradikale übertragen werden. Im nun durch die sp^2 -Hybridisierung frei gewordenen p-Orbital befindet sich ein Elektron, welches die Möglichkeit zur Delokalisierung durch die Wechselwirkung mit den anderen Orbitalen hat [47].

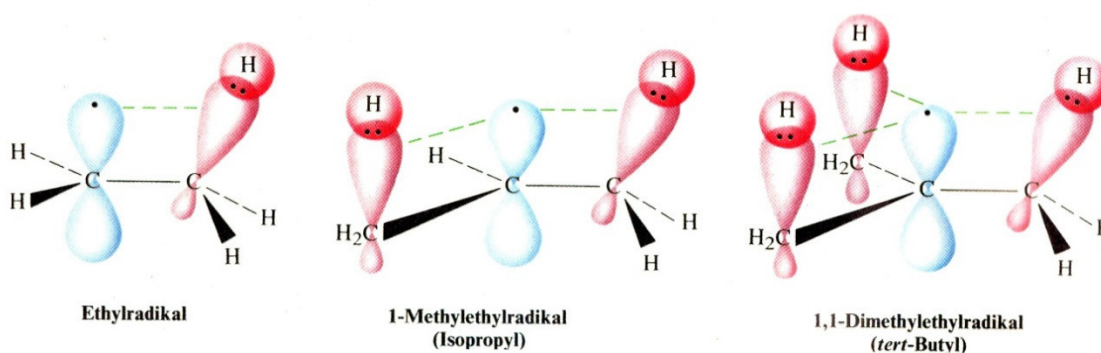


Abbildung 23: Darstellung der Hyperkonjugation

Dieses Phänomen, das die Delokalisierung eines Elektrons von p-Orbitalen unter Beteiligung einer σ -Bindung beschreibt, wird Hyperkonjugation genannt (Abbildung 23). Ganz ähnlich ist die Resonanz, die die Wechselwirkung eines p-Orbitals mit einer π -Bindung beschreibt. Eine weitere Energieabnahme erfolgt durch die Abnahme der sterischen Hinderung der Liganden durch den Übergang von der tetraedrischen zur planaren Molekülgeometrie. Besonders gering ist die Dissoziationsenergie des

Allylradikals, was auf die Resonanz durch die Überlappung von drei benachbarten p-Orbitalen zurückzuführen ist. Deshalb ist die Abstraktion des Wasserstoffs in Allylstellung der bevorzugte Reaktionsort. Eine anschauliche Darstellung findet sich in Abbildung 24 [47].

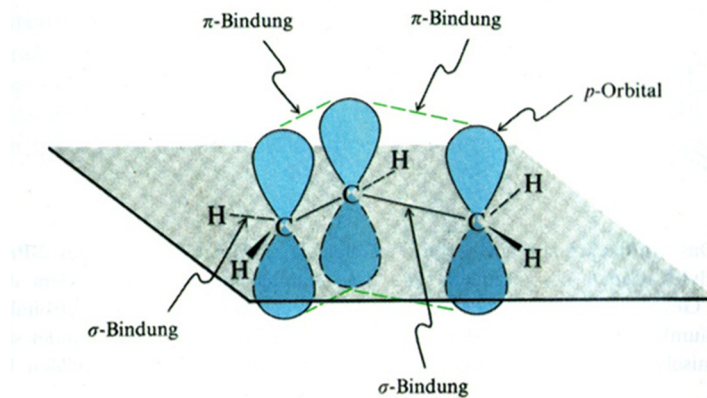
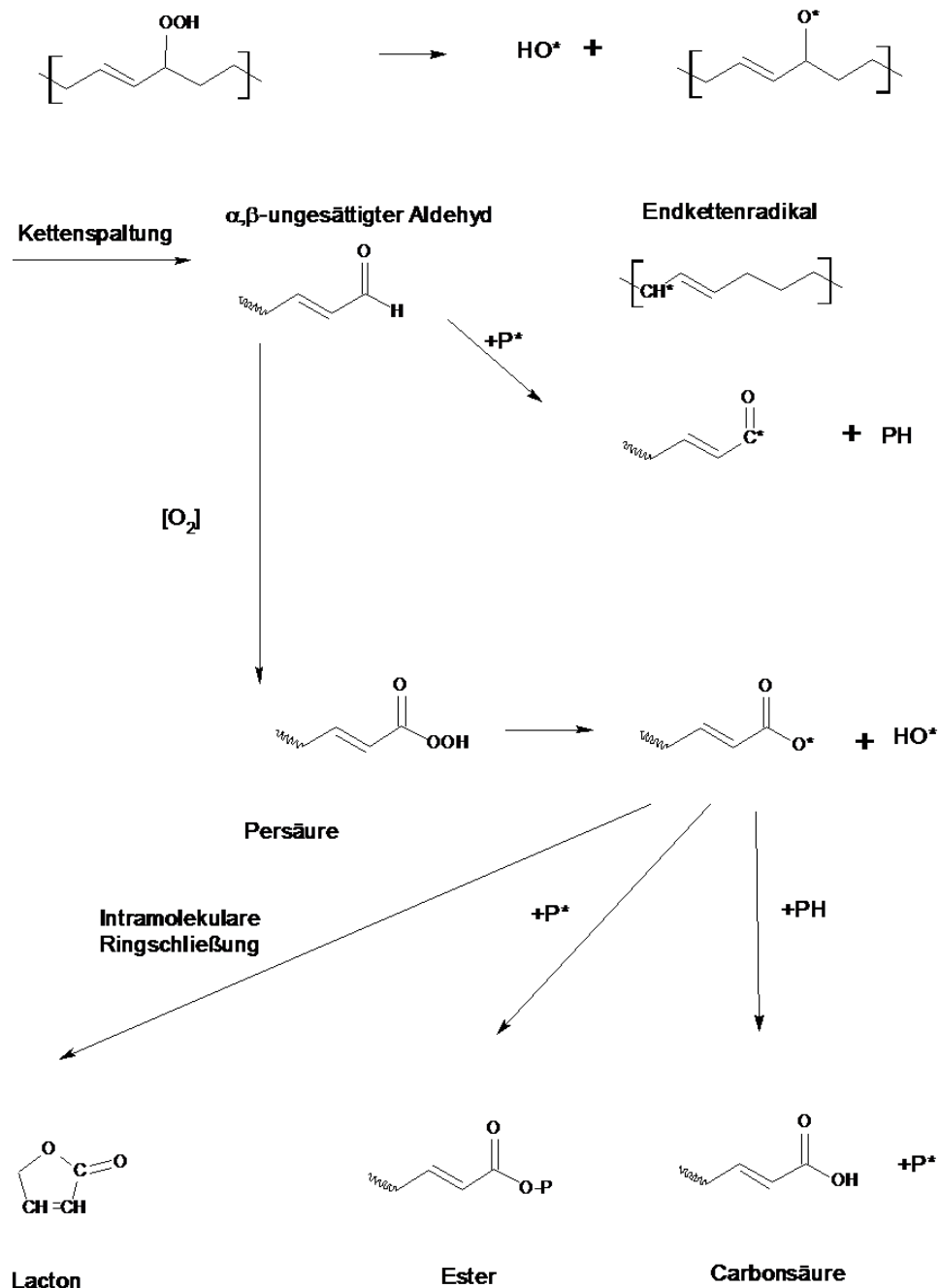


Abbildung 24: Darstellung des Allylradikals

Kettenwachstum und Terminierung

Schließlich erfolgt eine Beschleunigung der Radikalreaktion durch den Zerfall der Hydroperoxide, bei der zwei Radikale entstehen. Diese Beschleunigung ist ein markanter Schritt in der Oxidation. In der Initiierungsphase sind wenig Veränderungen detektierbar, doch ab der Beschleunigungsphase ändern sich die Materialeigenschaften signifikant. Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen beeinflussen den gesamten Oxidationsprozess und damit die Lebensdauer von Elastomeren bzw. Polymeren. Die zur Vernetzung führenden Rekombinationen und die Oxidation mit Kettenspaltung erfolgen in der Regel gemäß des oben beschriebenen Mechanismus durch Abstraktion des allylischen Wasserstoffs, also an der der Doppelbindung benachbarten Position in der Hauptkette [49]. Hierbei entstehen viele verschiedene sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte, deren Charakterisierung im laufenden Prozess schwierig ist. Zu ihnen gehören Alkohole, Ether, Carbonyle und andere. Abbildung 25 zeigt den Zerfall der Hydroperoxide und eine Auswahl an verschiedenen Reaktionsprodukten. Nach der Kettenspaltung entsteht ein α,β -ungesättigter Aldehyd, der unter weiterer Sauerstoffaufnahme zur instabileren Persäure oxidiert wird. Nach Abspaltung eines Hydroxidradikals kann nach einem Ringschluss ein Lacton, nach Reaktion mit einem weiteren

Polymermakroradikal ein Ester oder nach Reaktion mit einer anderen Molekülkette eine Carbonsäure entstehen. Da die oxidierten Spezies im Kautschuk ein breites Spektrum einnehmen, kann eine Vielzahl von Endprodukten entstehen. Zum Beispiel die Kombination zweier sauerstoffhaltiger Radikale zu einem Anhydrid sowie die Reaktion von Sauerstoffradikalen zu Alkoholen und Ethern [48].



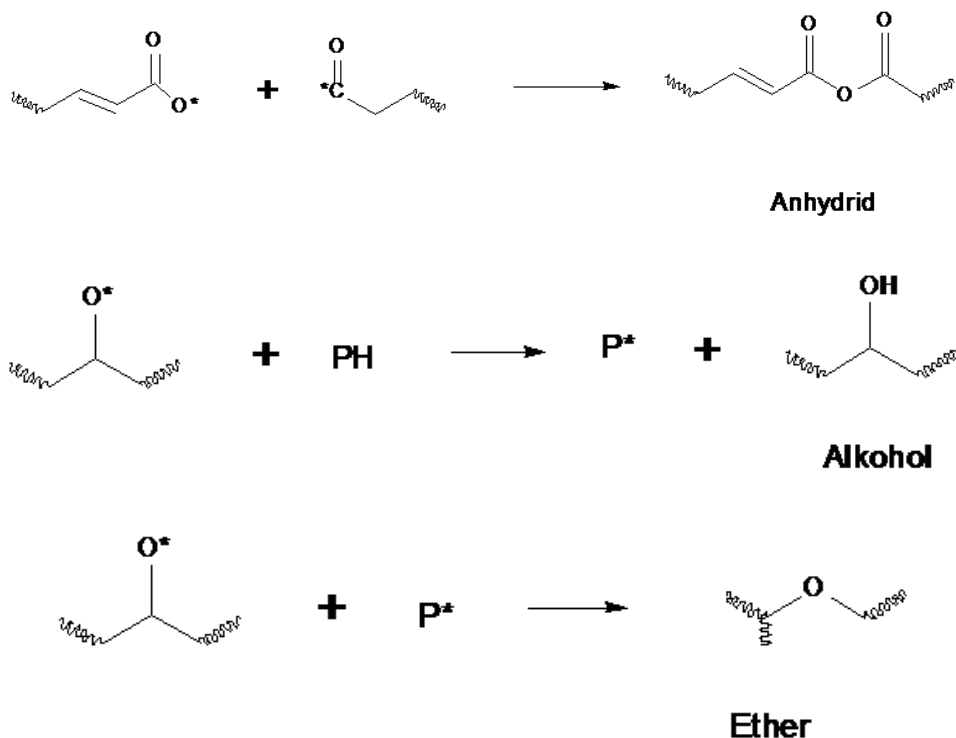


Abbildung 25: Allgemeine Pfade zur Bildung von verschiedenen Sauerstoffverbindungen im Polymer nach dem Beschleunigungsschritt durch Bildung mehrerer Radikale [48]

Die Oxidationsprodukte sind Verbindungen unterschiedlichen Oxidationsgrades. Die Mikrostruktur des Polymeren beeinflusst die Verteilung der einzelnen Verbindungen stark. Im Fall des SBR-Kautschuks tritt eine Verhärtung des Materials auf, die direkt in diesen Terminierungsreaktionen begründet liegt, in dem Ester, Carbonsäuren und Ether entstehen.

1.7 Diffusion von Sauerstoff

Neben der Oxidationsreaktion selbst ist auch das Sauerstoffangebot ein entscheidender Faktor, der soweit man das Innere des Materials betrachtet eine Funktion der Sauerstoffdiffusion und der Löslichkeit ist. Der Zutritt von Sauerstoff erfolgt von der Oberfläche, wo zunächst eine oxidierte Außenschicht entsteht, welche auf Grund des Effekts der Nachvernetzung durch Oxidation eine Reduzierung der Sauerstoffdiffusion in das Innere des Materials bewirkt. Dies wird durch die Bildung

von polaren Gruppen, die zu einer weiteren Versteifung der Polymerketten führen, zusätzlich verstärkt [50]. Die Sauerstoffkonzentration sinkt, was eine Verlangsamung der Oxidation im Inneren des Materials zur Folge hat. Dieser als DLO-Effekt bezeichneter Vorgang (DLO = Diffusion Limited Oxidation) führt in der Regel zu alterungsbedingten Steifigkeitsgradienten im Material [51]. Dieser Steifigkeitsgradient ist in Abbildung 26 dargestellt. Über 80 °C ist die Oxidationsrate viel höher als die Diffusion, das Innere der Probe kann dann anaerob altern, weil der Zutritt von Sauerstoff zum Kern stark dezimiert ist. Die Analyse von thermisch-oxidativ gealterten voluminösen Probekörpern zeigt, dass die Oxidationsgeschwindigkeit von der Diffusion bestimmt wird. Es existiert ein kritischer Punkt, an dem die Oxidation nicht mehr als diffusionskontrolliert beschrieben werden kann [50].

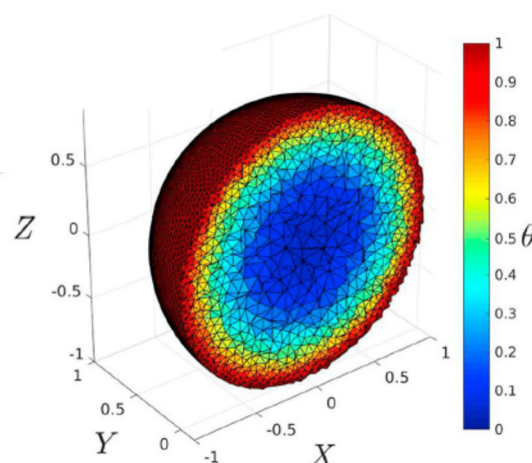


Abbildung 26: Simulation des Fortschreitens der Oxidation in einer Elastomerprobe [52]

Allgemein wird die Permeation durch das Produkt aus Diffusion und Löslichkeit beschrieben. Dieser Begriff beinhaltet auch die Adsorption und die Desorptionsprozesse beim Durchgang durch das untersuchte Material. Mehrere Faktoren beeinflussen den Permeationskoeffizienten. So erhöht die Temperatur die Permeationsgeschwindigkeit, Füllstoffe besitzen einen verlangsamen Effekt. Die Beschreibung der Diffusion erfolgt durch das 1. Fick'sche Gesetz:

$$-J_d = \frac{D_{\Delta C}}{L_m} \quad (4)$$

$$-J_d = DS \frac{\Delta p}{L_m} = P \frac{\Delta p}{L_m} . \quad (5)$$

Der Diffusionskoeffizient nimmt generell mit steigendem Molgewicht ab. Sperrige Grundbausteine der Polymerkette, Füllstoffe und kristalline Bereiche setzen daher den Diffusionskoeffizienten herab. Je flexibler die Ketten des Membranmaterials sind, umso geringer ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion und umso größer ist der Diffusionskoeffizient [53]. Permeationkoeffizient (P), Diffusionskoeffizient (D) und Löslichkeit (S) stehen in folgender Relation:

$$P = D * S . \quad (6)$$

Ab einer bestimmten Dicke, ist die Reaktion nicht mehr diffusionskontrolliert, dies ist unter anderem bei Goh zu finden [54].

1.8 Chemische Charakterisierungsmethoden

In der analytischen Chemie tragen spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung von Molekülen bei. Im Allgemeinen basiert ihre Anwendung auf das Einstrahlen von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung und der Reaktion der Probe, die Absorption oder Resonanz sein kann. Der Aufbau der Moleküle selbst generiert das erhaltene Spektrum durch die verschiedenen Energieniveaus, die je nach der verwendeten Analysenmethode in einem anderen Bereich der Atome sind. Bei der Untersuchung von Polymeren wird das gesamte Makromolekül untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der Dynamik und der Funktionalität des Makromoleküls. Anwendung finden hier die NMR-Spektroskopie, bei der magnetische Resonanz des Kerns auftritt, die Infrarotspektroskopie, deren Grundlage die Absorption von Strahlung von bestimmten Wellenlängen auf Grund von Resonanz ist und wo sich Spektralbanden additiv zusammensetzen sowie die Chemilumineszenz, bei der während der Oxidation Photonen ausgesendet werden. Die Chemilumineszenz zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Empfindlichkeit im Vergleich mit der FT-IR und DSC-Messmethode

aus [55]. Eine Separierung der einzelnen Oxidationsreaktionen ist allerdings schwierig, wie anschaulich von Roduit in [56] gezeigt wird. Die erhaltenen Informationen der verwendeten spektroskopischen Methoden sind prinzipiell sehr unterschiedlich. Die hier verwendete Niedrigfeld-NMR-Spektroskopie beschreibt die Kettendynamik der Polymere. Sie eignet sich zur Beschreibung von Parametern, wie der Vernetzungsdichte als relativem Wert, des Weichmachergehalts oder, wie in, im Vergleich mit Alterungsvorgängen, der Verminderung der Kettenbeweglichkeit aufgrund der Oxidation. In der Regel zeigt sich makroskopisch eine Verhärtung. Während der Oxidation zeigt sie das Voranschreiten der Kettenversteifung durch den Abfall des T_2 -Wertes, der ein schnelleres Abfallen der Magnetisierung in Abhängigkeit von der oxidativen Alterung darstellt. Die IR-Spektroskopie zeigt die Veränderungen im Material durch das Auftreten oder Verschwinden von funktionellen Gruppen, die die Rotations- und Schwingungszustände in den Molekülen verändern. Die Chemilumineszenz detektiert die Aussendung von Photonen, die bei der Oxidationsreaktion gebildet werden. Abbildung 27 zeigt das breite Spektrum der spektroskopischen Analysemethoden und in welchen Bereich die hier verwendeten einzuordnen sind.

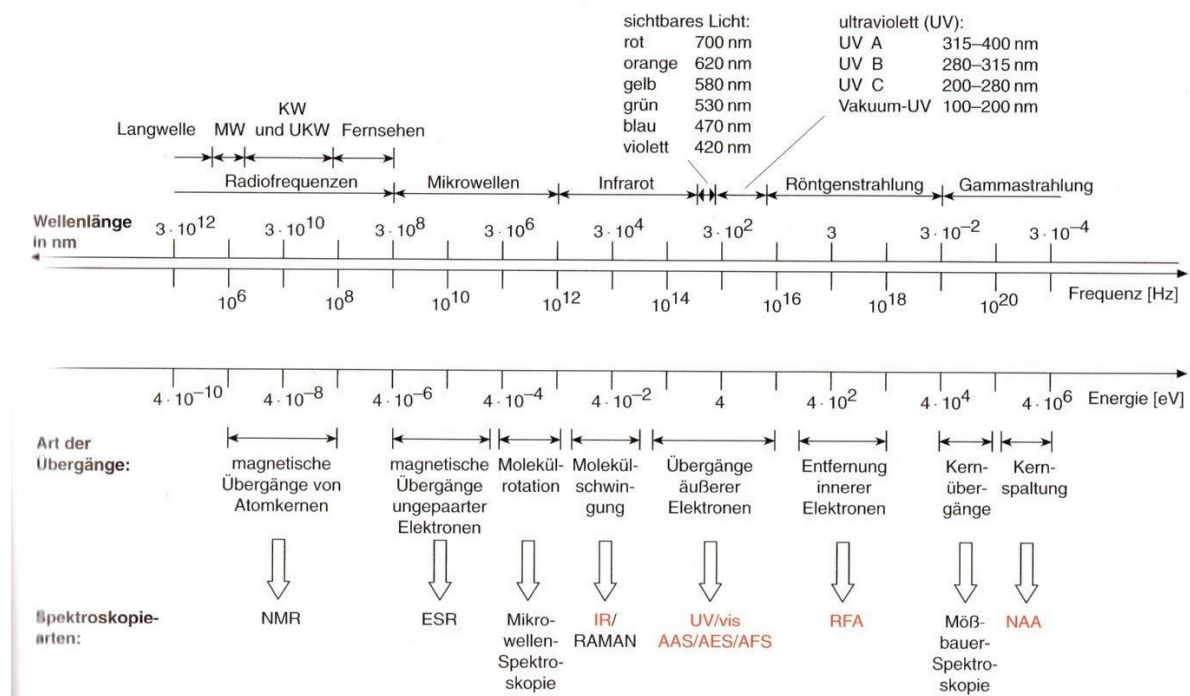


Abbildung 27: Spektroskopische Methoden mit ihrer Zuordnung zu den genutzten Wellenlängen [57]

Des Weiteren werden die angewendeten Methoden im Folgenden beschrieben.

1.8.1 Chemilumineszenz

Das Prinzip der Chemilumineszenz beruht darauf, dass bei bestimmten Reaktionen Strahlung in Form von Licht ausgesendet wird. Diese Photonen können mit einem Photomultiplier detektiert werden und geben somit das Chemilumineszenz-Signal. Bei Polymeren handelt es sich dabei um eine Phosphoreszenz [58,59], die im Laufe des Zerfalls von während der Oxidation gebildeten Hydroperoxiden entstehen. Dabei ist die Intensität der Lumineszenz gegenüber der Hydroperoxidkonzentration proportional. Die Kapazität des Polymers gegenüber der Sauerstoffaufnahme beeinflusst das Oxidationsverhalten also maßgeblich. Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird dabei signifikant das Signal der Carbonylbildung detektiert. Es liegt in einem Bereich von ca. 440 nm und liegt somit im blau-violetten Bereich des sichtbaren Spektrums. Während der Carbonylbildung wird ein C=O Zwischenprodukt im Triplettzustand gebildet [60]. Um in den Triplettzustand zu gelangen, muss ein Elektron aus den nichtbindenden beziehungsweise aus den π -Orbitalen in das π^* -Orbital angeregt werden. LUMO und HOMO sind in Abbildung 28 dargestellt.

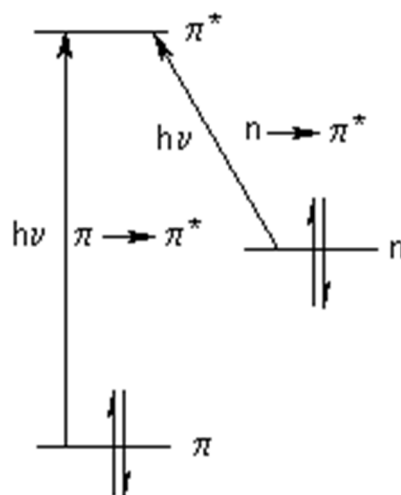


Abbildung 28: Schematische MO-Darstellung der an der C=O Bindung beteiligten Orbitale

Im Triplettzustand sind nach der Anregung nun zwei ungepaarte Elektronen mit parallelen Spins vorhanden. Die Zustände im C=O Molekül sind in Abbildung 29

dargestellt. Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen sind dann möglich, wenn die Spin-Bahn-Kopplung stark genug ist. Basis dieses Phänomens ist die Erzeugung eines magnetischen Moments durch den Bahndrehimpuls eines Elektrons. Diese Wechselwirkung macht die Rückkehr in den Singulettgrundzustand möglich [60, 61].

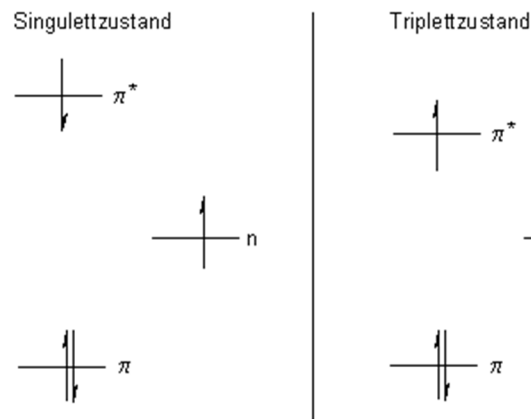


Abbildung 29: Zustände der Spins der Elektronen im C=O Molekül

Das Molekül im Triplettzustand gibt nun solange Energie an die Umgebung ab, bis es sich im Schwingungsgrundzustand befindet. Dieser Schwingungsgrundzustand gehört allerdings zum Triplettzustand, damit ist der Übergang zum Singulett-Grundzustand spinverboten. Die oben erwähnte Spin-Bahn-Kopplung macht ein Intersystem-Crossing möglich, die Desaktivierung erfolgt jedoch langsamer.

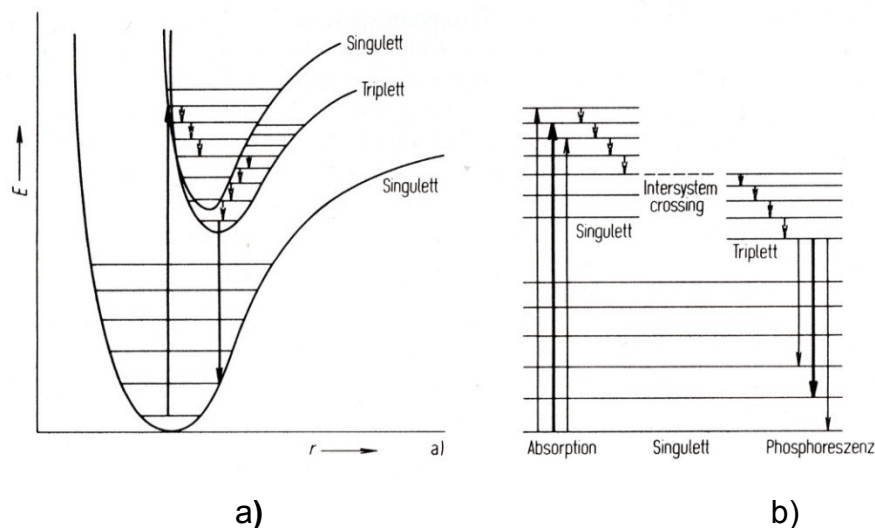


Abbildung 30: a) Zustandsbeschreibung b) Jablonski Diagramm [61]

Das Jablonski Diagramm in Abbildung 30 stellt die ablaufenden Prozesse anschaulich dar. Es erfolgt ein Wechsel vom Singulett in den Triplettzustand, der durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht wird. Eine Rückkehr in den Singulettzustand ist spinverboten, deshalb wirkt der Triplettzustand als langsam strahlendes Reservoir [61]. Dabei ist eine Reduzierung der Photonenemission durch Auslöschung, das sogenannte Quenching möglich. Sauerstoff ist ein paramagnetisches Molekül und wirkt als Quencher für Triplets, deshalb ist die Quantenausbeute der Oxidation relativ gering und das Signal schwächer als zu erwarten ist. Dennoch ist in manchen Polymeren eine Beobachtung der Phosphoreszenz bei Raumtemperatur möglich, wenn Sauerstoff in diesem Polymer eine geringe Löslichkeit und damit eine geringe Diffusion aufweist [56]. Bei der hier betrachteten detektierten Chemilumineszenz handelt es sich um eine Phosphoreszenz, die an bestimmten Punkten des Radikalkettenmechanismus, nämlich direkt nach der Einbindung von Sauerstoff sowie bei der Kombination zweier Hydroperoxide entstehen.

Allgemein zur Beschreibung der Oxidation anerkannt ist der Russell-Mechanismus, in Abbildung 31 dargestellt, bei dem zwei Peroxide zu einem Alkohol und einer angeregten Carbonylverbindung reagieren, bei der durch Erreichen des Grundzustands Photonen emittiert werden [62].

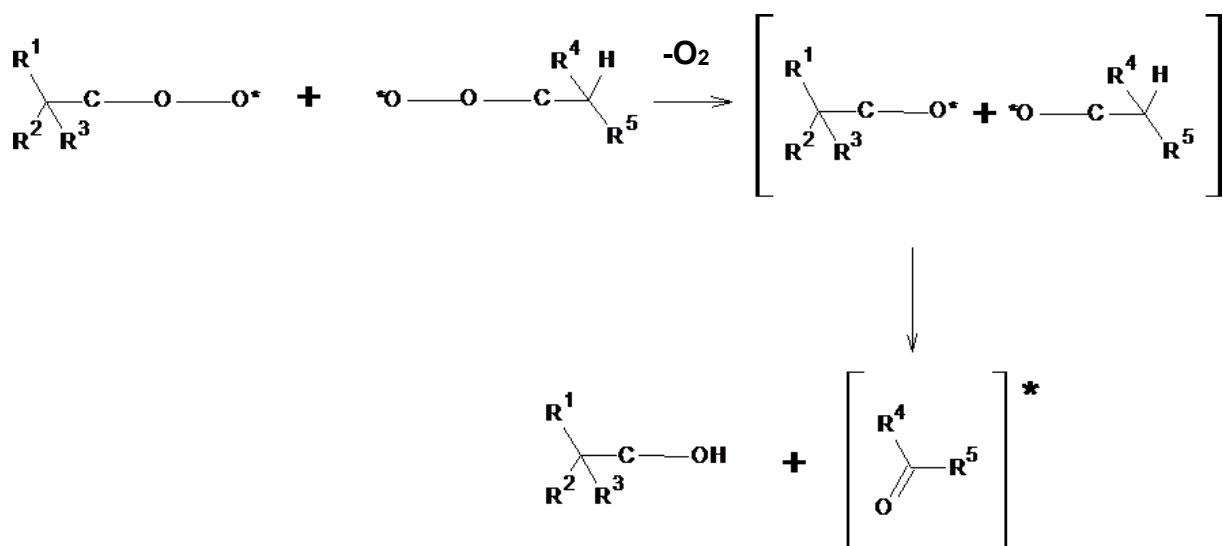


Abbildung 31: Russell-Mechanismus

Ausführlich werden bei Audouin-Jirackova und Verdu verschiedene mögliche Reaktionen beschrieben die Lumineszenz verursachen. Allgemein wird hier gesagt, das die Lichtemission mit steigendem Gehalt an Wasserstoffatomen an tertiären Kohlenstoffatomen im Polymer zunimmt [63]. So können Ketone und Aldehyde aus Terminierungsreaktionen entstehen, sowie Ketone aus nicht-Terminierungsreaktionen. Bei der Bildung von Aldehyden wird weniger Licht gesendet als bei der Entstehung von Ketonen, da sie einer strahlungslosen Desaktivierung in Form von Schwingungen unterliegen können [63]. Für den Fall des Benzaldehyds und des Acetophenons geben Calverts und Pitts in [64] eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung (T1---S0) an.

Die Kinetik der Chemilumineszenzreaktion

Zur Beschreibung der kinetischen Vorgänge im Polymer hat Zlatkevic folgendes Schema erarbeitet, das die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k möglich macht [59]. Voraussetzung dafür, ist eine hohe Sauerstoffkonzentration, wie sie während der Chemilumineszenzmessung, die in reinem Sauerstoff durchgeführt wird, vorhanden ist. Gleichung 7 beschreibt die autokatalytische Oxidationsreaktion mit Bezug auf das Polymer ([P]) und die Hydroperoxide ([H]).

$$\frac{d[H]}{dt} = k[P] \times [H] \quad (7)$$

Die Zunahme von [H] während der Oxidation wird als $X = [H] - [H]_0$ bezeichnet. Zu beachten ist, dass die Abnahme von [H] gleich der Zunahme von [P] ist. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 8 dargestellt.

$$[H] - [H]_0 = [P]_0 - [P] = X \quad (8)$$

In Kombination von Gleichung 7 und 8 ergibt sich Gleichung 9:

$$\frac{dX}{dt} = k([P]_0 - X)([H]_0 + X) \quad (9)$$

Nach Integration ergibt sich Gleichung 10

$$:k([P]_0 + [H]_0)t = \ln \left(\frac{[H]_0 + X}{[P]_0 - X} \times \frac{[P]}{[H]} \right) \quad (10)$$

aufgrund dessen, dass sich die Hydroperoxidkonzentration proportional zur gemessenen Lichtintensität zum Zeitpunkt (I_t) der Chemilumineszenz verhält, kann Gleichung (11) gebildet werden.

$$I_t = C[H] = C([H]_0 + X) \quad (11)$$

Das erreichte Intensitätsmaximum (I_{max}) wird in den Gleichungen (12) und (13) beschrieben.

$$I_{max} = C([P]_0 + [H]_0) \text{ oder} \quad (12)$$

$$I_{max} = C([P]_0 - X + [H]_0 + X) \quad (13)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration des Polymers viel größer ist als die Konzentration von Hydroperoxiden und mittels Kombination der Gleichungen 12 und (13) wird Gleichung (14) erhalten, die die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten k möglich macht und somit die Grundlage für kinetische Untersuchungen mittels der Chemilumineszenz darstellt.

$$\ln\left(\frac{I_t}{I_{\max}-I_t}\right) = \ln\frac{[H]_0}{[P]_0} + k[P]_0 t \quad (14)$$

Es ist anzumerken, dass k hier nur den Teil der Alterungsreaktion erfasst, an dem Hydroperoxide beteiligt sind und nicht die Summe der Alterungsreaktion. Vgl. Schema in 1.6.2. SBR-Rohkautschuke wurden ausführlich von Marcus Santoso mittels Chemilumineszenz untersucht [26]. Dabei wurden SBRs mit einem konstanten Vinylgehalt und andererseits mit einem konstanten Styrolgehalt untersucht. Die Styrol- und die Vinyleinheiten stabilisieren den Kautschuk gegenüber der oxidativen Alterung. Bezüglich des OIT-Werts wurden die Zunahme um 9,3 min (Vinyl) und 13 min (Styrol) quantifiziert. Dies liegt wie oben beschrieben an der größeren Radikalstabilität der entsprechenden, an der Reaktion beteiligten, Radikale und an sterischen Effekten [26]. Die Chemilumineszenz besitzt ein weites Anwendungsfeld, so erforschte K. Jansen in ihrer Dissertation die oxidative Alterung von Folien unter Freiluftbewitterung [65] und Aspee et al. untersuchten die Oxidation der Aminosäuren Tryptophan und Tyrosin [66]. Die Möglichkeiten der Auswertung mittels Chemilumineszenz sind in Abbildung 32 dargestellt.

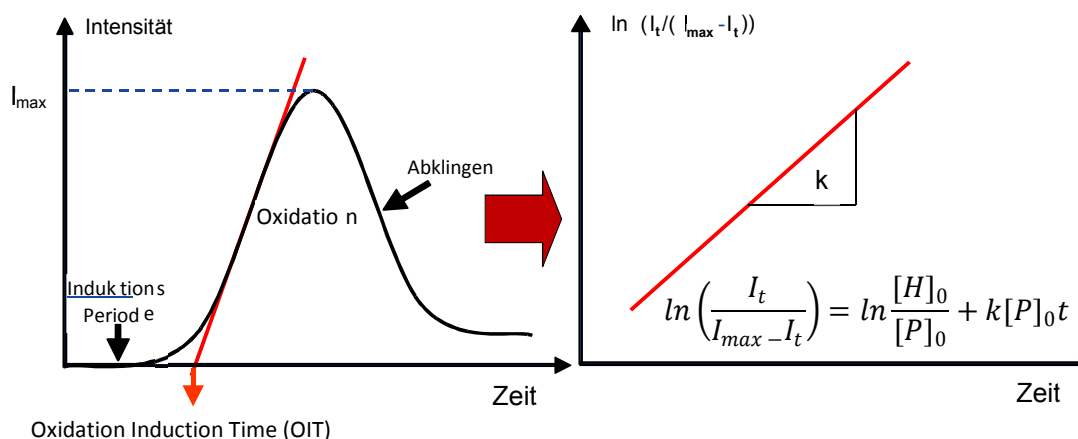


Abbildung 32: Schematische OIT-Wert Bestimmung sowie Ermittlung der Aktivierungsenergie aus Chemilumineszenzkurven

1.8.2 NMR Spektroskopie

Die physikalische Grundlage für die Methode der Kernresonanzspektroskopie ist das Vorliegen eines magnetischen Moments, das durch die Nukleonen des Kerns entsteht. Das magnetische Moment unterscheidet sich dann von null, wenn eine ungerade Anzahl von Nukleonen vorhanden ist. Deshalb ist die Kernresonanzspektroskopie nicht mit jedem Element möglich. Beispielsweise können die Kerne von ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P oder ^{19}F untersucht werden. Durch die Quantenmechanik kann dies genau beschrieben werden. So beschreiben der Kernspin p und das magnetogyrische Verhältnis γ das magnetische Moment μ des Kerns.

$$\mu = \gamma * p \quad (15)$$

In der Quantenmechanik gilt mit der Boltzmann Konstanten h und der Kernspinquantenzahl I :

$$p = \sqrt{I(I + 1)} * \frac{h}{2\pi} . \quad (16)$$

Und damit:

$$\mu = \gamma * \sqrt{I(I + 1)} * \frac{h}{2\pi} . \quad (17)$$

Die Kernspinquantenzahl I kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen. Es gibt dabei $(2I + 1)$ Orientierungen. Ohne Magnetfeld sind diese Orientierungen entartet. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 nimmt der Drehimpulsvektor P bestimmte Winkel zum B_0 Vektor ein. D. h., diese Entartung wird aufgehoben (Zeeman-Effekt). Die Aufspaltung der Energieniveaus ist in Abbildung 33 dargestellt. Mit der Einführung der magnetischen Quantenzahl m wird dies formal beschrieben als:

$$p_B = m * \frac{h}{2\pi} . \quad (18)$$

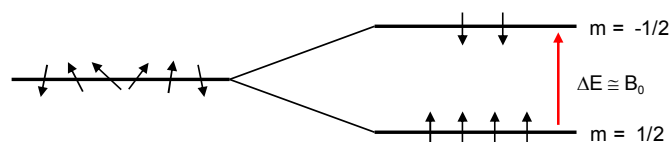


Abbildung 33:

Aufspaltung der Energiezustände in Abhängigkeit von B_0

Die Kern-Zeeman Niveaus besitzen die Energie:

$$E_m = -\mu_B * B_0 = -\gamma * p_B * B_0 = -\gamma * m * \frac{h}{2\pi} * B_0 \quad (19)$$

$$(m = +I, \dots, -I) .$$

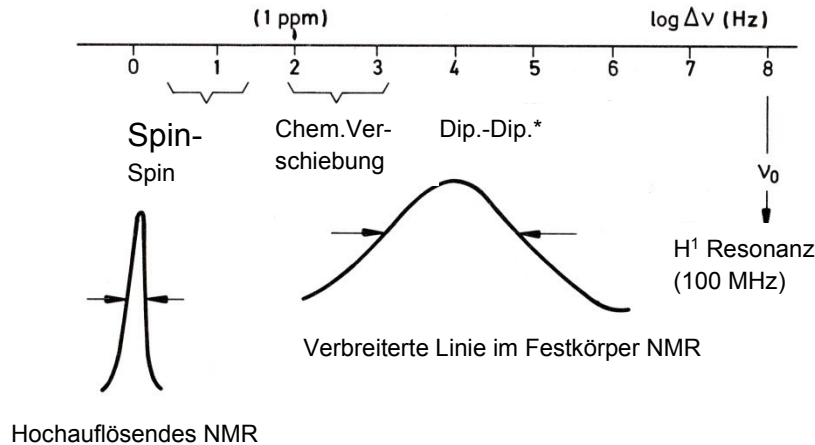
Für das Proton gilt $I = \frac{1}{2}$ und somit $m = \pm \frac{1}{2}$. ΔE ist proportional zur Stärke des angelegten Magnetfelds und zum gyromagnetischen Verhältnis γ des betrachteten Atomkerns. Die Resonanzfrequenz wird als Larmorfrequenz ω_0 bezeichnet. Als Resonanzbedingung erhält man bei:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} * B_0 . \quad (20)$$

Zur Charakterisierung von Materialeigenschaften können neben der chemischen Verschiebung der hochauflösenden NMR-Spektroskopie auch die Relaxationszeiten benutzt werden. Als Relaxation werden die Prozesse beschrieben, die das System benötigt, um in seinen Ausgangszustand nach der Anregung zurückzukehren. Dabei wird die Spin-Gitter Relaxation beschrieben, bei der beim Übergang vom hohen zum niedrigen Energieniveau des Kerns Wärme abgegeben wird. Die Magnetisierung der Kerne wird dabei in Feldrichtung geändert, weshalb diese als longitudinale Relaxationszeit T_1 bezeichnet wird. Die zeitliche Änderung der Kernmomente kann mittels der transversalen Relaxationszeit T_2 beschrieben werden [67].

Kernresonanz in Festkörpern

Die Anwendung der NMR-Spektroskopie auf Festkörper unterscheidet sich von der Anwendung in Lösung. Es entsteht eine starke Linienverbreiterung aufgrund der von verschiedenen Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Die hier benutzte Festkörper-Niedrigfeld-NMR-Spektroskopie dient nicht zur Aufklärung von Molekülstrukturen, sondern wird zur Beschreibung der Kettendynamik eingesetzt. Eine anschauliche Darstellung findet sich in Abbildung 34.



*Ursache für die Verbreiterung

Abbildung 34: *Linienverbreiterung bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie [67]*

Die Niedrig-Feld-NMR besitzt viele Vorteile, wie zum Beispiel die geringe Messdauer, das geringe Probevolumen und die wenig aufwendige Probevorbereitung. Das NMR-Experiment gibt keine absoluten T_2 -Werte, sondern ausschließlich relative. Dies liegt an Inhomogenitäten des Magnetfeldes B_0 und der Frequenzen. Wichtig ist außerdem die Einhaltung einer konstanten Messtemperatur, denn ein Temperaturunterschied von 2-3 °C kann den T_2 -Wert um 15-20 % verändern [68]. Die T_2 -Zeit wird durch die Technik des Hahn-Echos bestimmt, welches in Abbildung 35 gezeigt ist. Das Hahn-Echo gilt als Grundlage für die Relaxationszeitmessung. Dazu wird die Probe einem 90° Impuls ausgesetzt, der die Spins in die xy-Ebene dreht. Anschließend erfolgt ein 180° Puls, der die Spins in dieser Ebene umkehrt. Beim Zusammenlaufen der Spins erfolgt das Signal (Echo) zeitversetzt zur Anregung [69].

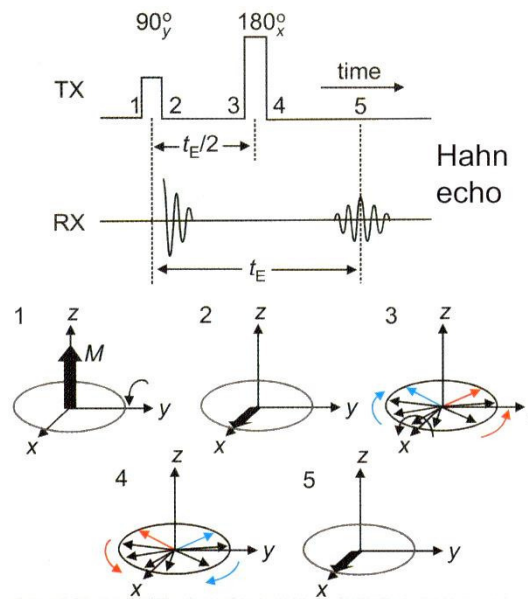


Abbildung 35: Darstellung des Hahn-Echos und des Verhaltens der Spins während der Anregung

Die Analyse geschieht über die Messungen der Relaxationszeiten T_1 und T_2 , die nach der Anregung durch die Larmorfrequenz durch das NMR-Spektrometer bestimmt werden können. Dabei wird der Magnetisierungsabfall in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Freies Volumen und niedermolekulare Bestandteile beeinflussen die NMR-Messung stark. Feststoffe und Flüssigkeiten besitzen einen monoexponentiellen Abfall der T_2 -Magnetisierung, bei Kautschuken kann die Kurve jedoch einen gaußförmigen oder einen biexponentiellen Verlauf haben. Dies wird durch die Auswahl geeigneter Fit-Funktionen berücksichtigt. Die Vernetzungsdichte besitzt einen ebenso signifikanten Einfluss auf die Messung wie die oxidative Alterung, deren Verhärtungsreaktion über NMR-Messungen verfolgt werden können. Dazu wird der T_2 -Wert als Vergleichswert zwischen den einzelnen Vulkanisaten herangezogen. Mit einer geeigneten Fit-Funktion kann dieser ebenfalls mathematisch berechnet werden. In unserem Fall wird die monoexponentielle Fit-Funktion (Gleichung 21) gewählt, da sie über die Alterungsdauer von 42 Tagen vergleichbare Ergebnisse liefert. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird vor jeder Messung bestimmt, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Messungen festzulegen.

$$M(t) = A_0 + A_1 e^{-t/T_2} \quad (21)$$

T_1 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit, dies bedeutet dass nach der Anregung Energie an die Umgebung abgegeben wird. Die Kernspins können mit der Umgebung aufgrund von fluktuierenden lokalen Magnetfeldern wechselwirken. Diese Wechselwirkung kann durch Molekülbewegungen im Bereich der Resonanzfrequenz erklärt werden. Dadurch können die Moleküle nach der Anregung durch einen Hochfrequenzpuls wieder ins thermische Gleichgewicht gelangen. Die Unterschiede der Spin-Bewegungen der verschiedenen Relaxationszeiten sind in Abbildung 36 dargestellt.

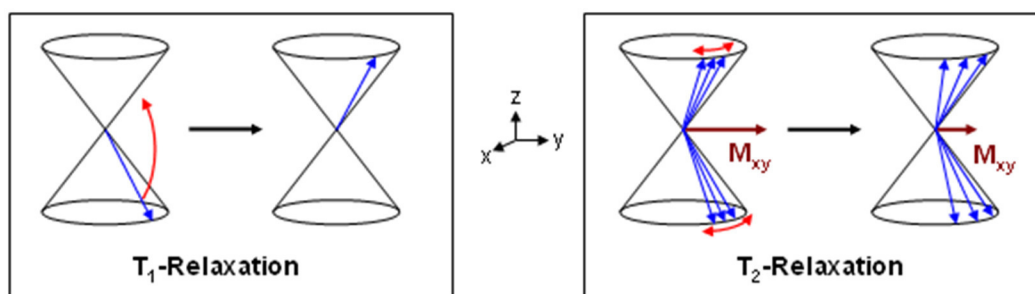


Abbildung 36: Spinverhalten bei der T_1 - und der T_2 -Relaxationszeit

Die T_2 -Zeit wird auch als Spin-Spin Relaxationszeit bezeichnet und beschreibt die Spin-Spin Wechselwirkung mit den Nachbaratomen. Dabei wird der Abfall der Kernmagnetisierung in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Während der Alterung wird die T_2 -Zeit kürzer, die Auswirkung auf die Messkurven ist anschaulich in Abbildung 37 dargestellt. Dies beschreibt die während der Alterung geringer werdende Kettenmobilität durch die Nachvernetzungsreaktionen, die sich mit einem Abfall des T_2 -Wertes äußert [68]. Dies wird auch bei höherer Vernetzungsdichte beobachtet und wird bei F. Zhao et al. ebenfalls an Naturkautschuk Vulkanisaten beschrieben [70]. Die Oxidationsreaktionen selbst werden mit dem T_2 -Wert nicht erfasst, Skutnik et al. haben dies mittels Derivatisierungsreaktionen von Trifluoressigsäureanhydrid mit der Hydroxylgruppe von BR unter Verwendung von ^{19}F -NMR-Spektroskopie ermöglicht. Dabei werden primäre und sekundäre Alkohole als Hauptoxidationsprodukte identifiziert [71]. In der Festkörper-NMR sind wegen der geringen Molekülbewegung die Spin-Gitter-Relaxationszeiten lang und die Spin-Spin-Relaxationszeiten sehr kurz. Dies verlängert die Analysendauer, da ein größerer Abstand zwischen die

Pulsexperimente gelegt werden muss, um dem System die Zeit zu geben in den thermischen Grundzustand zurückzukehren.

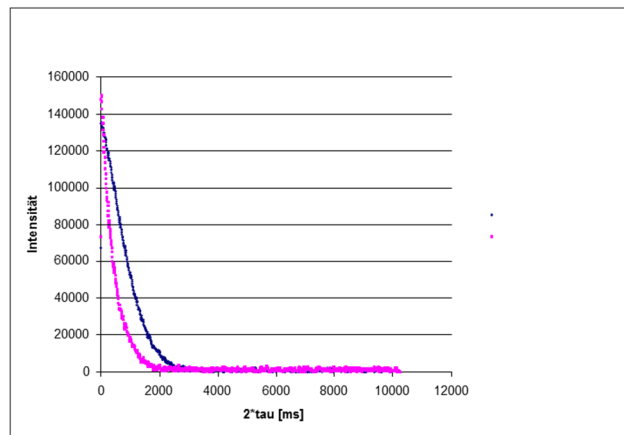


Abbildung 37: Verschiebung der T_2 -Werte zu geringeren Werten während der oxidativen Alterung

1.8.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie kann dann durchgeführt werden, wenn asymmetrische Schwingungen vorliegen, die das Dipolmoment des Moleküls verändern. Der Energietransfer findet dabei als Übergang zwischen den einzelnen Energie- und Schwingungszuständen statt. Als Modell wird der anharmonische Oszillator beschrieben (Abbildung 38). Im Folgenden ist die Lösung der Schrödinger Gleichung für die Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators mit der Anharmonizitätskonstante $X_e = h\nu/4D_e$ mit D_e als Dissoziationsenergie in Gleichung 22 dargestellt.

$$E_{VIB} = h\nu_{OSC} \left(n + \frac{1}{2} \right) - X_e h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (22)$$

Die Anregung ergibt sich aus der Absorption von Photonen, bei der das Molekül vom Schwingungsgrundzustand ($n=0$) in einen höheren Schwingungszustand wechselt ($n=1$). Im Schwingungsgrundzustand ist es nicht so, dass $E=0$ ist, sondern es besitzt eine Nullpunktsenergie [72].

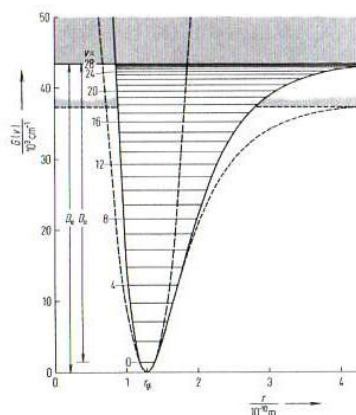


Abbildung 38: Anharmonischer Oszillator [61]

Verschiedene, mögliche Schwingungen sind in Abbildung 39 dargestellt. Eine grobe Einteilung gibt es in Valenz- und Deformationsschwingungen, wobei sich bei der Valenzschwingung die Bindungslängen und bei den Deformationsschwingungen die Bindungswinkel verändern. Des Weiteren werden die Valenzschwingungen in symmetrische und asymmetrische unterschieden, die Deformationsschwingungen können in der Ebene oder nicht in der Ebene stattfinden. Die Rock-Schwingung erfolgt in der Ebene, die Twist- und die Wagging-Schwingungen erfolgen nicht in der Ebene [57].

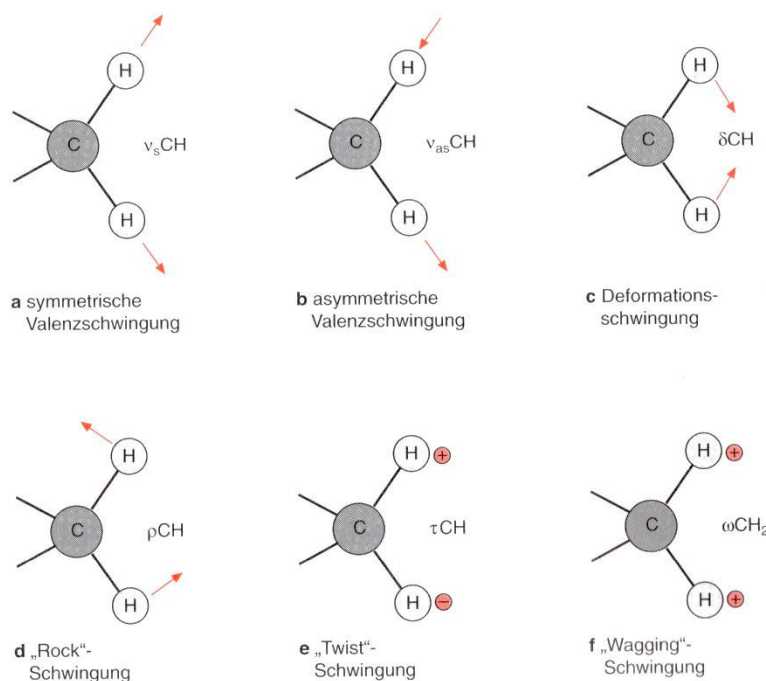


Abbildung 39: Schwingungsmodi am Beispiel der CH₂-Gruppe

Zur Untersuchung der Oxidation von Kautschuken wird die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR - attenuated total reflectance) verwendet, bei der z. B. ein Diamant in direktem Kontakt mit der festen Probe gebracht wird [57].

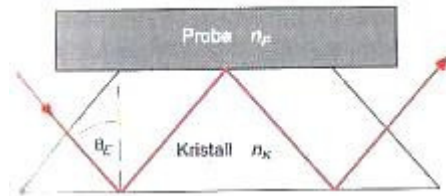


Abbildung 40: Schema der ATR-FT-IR Messung

Dabei trifft die Strahlung unter einem ganz bestimmten Winkel auf die Probe auf und wird dort reflektiert, was in Abbildung 40 dargestellt ist. Die Eindringtiefe der Strahlung beträgt 0,25 – 04 μm , dies ist eine kurze optische Weglänge. Ein Teil der Strahlung dringt in das Material ein und wird abgeschwächt. Zur qualitativen Charakterisierung von Elastomeren bzw. deren Oberflächen wird die IR-Spektroskopie mit einer speziellen Variante, der abgeschwächten Totalreflexion (ATR), angewandt.

Das zu charakterisierende Probenmaterial wird auf einen Diamant-Kristall gepresst und der Infrarotstrahl des FT-IR-Spektrometers durch die Stirnseite des Kristalls auf die Probenoberfläche geführt, wobei die Strahlung geringfügig in die Oberfläche des Probenmaterials eindringt und Atomgruppierungen zu Schwingungen anregt. Vom reflektierten (abgeschwächten) Strahl lässt sich folglich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Dieses ist durch Banden (Signale) gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen charakteristisch sind.

Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren. Dabei werden prozentuale Bandenverhältnisse von Signalen gebildet, deren Absorptionen in einem ähnlichen Bereich liegen, um störende Effekte möglichst auszugleichen. Dies erfolgt nach folgender Gleichung (23):

$$\Delta I = \frac{100 \times I_{\text{Bande}}}{I_{\text{Bezugsbande}}} \quad (23)$$

Dabei wird ein konventionelles IR-Spektrum erhalten. Für die spektrale Analyse der Alterung sind die Sauerstoff-Verbindungen besonders interessant, da das

Oxidationsendprodukt Carbonyl (C=O) ein besonders scharfes, signifikantes Signal der CO-Valenzschwingung um $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ zeigt [72].

1.9 Aktivierungsenergien von Alterungsprozessen

Nach Arrhenius gilt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_n proportional zu einer e-Funktion ist und im negativen Exponenten den Kehrwert der absoluten Temperatur enthält [61].

$$k_n = k_0 e^{-A/T} \quad (24)$$

Im Exponenten wird dann die Loschmidt Konstante (N_A) und die Boltzmann Konstante $k = R/N_A$ in Gleichung 25 verwendet

$$k_n = k_0 e^{-N_A \varepsilon_a / RT} \quad (25)$$

Klassisch wird die Aktivierungsenergie als Energiebarriere aufgefasst, die zum Ablauf einer Reaktion überwunden werden muss. Erklärbar wird dieser Energiebetrag durch die Lockerung von Bindungen von Molekülen und deren Vorbereitung zur Reaktion. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie wird k bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt dabei eine Gerade mit der Steigung E_A/R (Gleichung 26).

$$\ln k_n = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (26)$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie ist es essentiell die Reaktionsordnung zu bestimmen. Die Extrapolation der auf dieser Basis erhaltenen Daten, hat bestimmte Schwachstellen, so wird oft ein Knick in Kurven erhalten, die die oxidative Alterung von Polymeren beschreiben. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsversuche. Achimsky schlägt vor, dass das Übergangsphänomen in der Aktivierungsenergie dadurch beschrieben werden kann, dass es eine Koexistenz von ROOH gibt, die den Oxidationsprozess initiieren. Des Weiteren spielt die Diffusion von Sauerstoff, wie in Kapitel 1.6 beschrieben, eine maßgebliche Rolle. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation höher als die Diffusion, somit kann der Sauerstoff nicht so schnell nach diffundieren. Der Knick im Arrhenius Plot ist die korrespondierende Temperatur mit der Diffusionsgeschwindigkeit =

Reaktionsgeschwindigkeit und das primäre Auftreten des DLO-Effekts [50]. Verschiedene Methoden helfen dabei, die unterschiedlichen Aspekte der Alterung zu beschreiben, da Inhomogenitäten durch die Herstellung, den Mischprozess und nicht zuletzt durch Phänomene wie DLO entstehen [50]. Zusätzlich ist es möglich, dass verschiedene Aktivierungsenergien für ein Material erhalten werden. In [74] werden sie den unterschiedlichen Stadien der Oxidation zugeordnet. So besitzt hier die Bildung von Netzstellen unter der Beteiligung von 1,2-Einheiten und gleichzeitigem Abbau von 1,4-Einheiten eine Aktivierungsenergie von 87-88 kJ/mol. Klar abgegrenzt davon ist die intensive Oxidation der 1,4-Butadieneinheiten mit 116-117 kJ/mol. Keine Bedeutung für die Praxis hat die Zersetzung des oxidierten Polybutadiens, für das ein Wert von 260 kJ/mol erhalten wird. Gillen zeigt anhand von Polypropylen unterschiedliche Aktivierungsenergien, die in einer niedrig und einer hoch temperierten Messreihe entstehen. Der Abbauprozess der niedrigen Temperaturzone besitzt eine Aktivierungsenergie von 35-50 kJ/mol, der der hohen Temperaturzone eine von 107-156 kJ/mol. Der Knick im Arrheniusplot wird der Temperatur 83 °C zugeordnet, der laut Gillen der Punkt ist, in dem die beiden temperaturbedingten, unterschiedlichen Prozesse gleichermaßen ablaufen. Mit dieser Thematik beschäftigen sich auch Simon et al., sie schlagen eine zeitintensivere Methode mit einer niedrigen Messtemperatur vor. Anschließend werden die Daten mit der single steps kinetics approximation mathematisch behandelt, so dass Niedrig- und Hochtemperatureffekte separiert werden können [75]. Medien besitzen ebenfalls einen großen Einfluss auf die Aktivierungsenergie, so finden Mott et al. für die Alterung von NR in Seewasser eine Aktivierungsenergie von 63 ± 3 kJ/mol und für Luftalterung einen Wert von 90 ± 4 kJ/mol [36]. Pazur untersuchte an Polyisobutylen die Aktivierungsenergien der Reaktionen zu Carbonyl, Hydroxyl und β -Lactongruppen mittels FT-IR-Spektroskopie. Eine Bandbreite von 116-125 kJ/mol wird erhalten. Die Ähnlichkeit der Werte wird durch die Verknüpfung der Oxidationsreaktionen untereinander erklärt [76].

2 Material und Methoden

2.1 Materialien und Probenherstellung

2.1.1 Kautschuke

Es wurden drei SBR-Kautschuke unterschiedlichen Styrol- und Vinylgehalts ausgewählt, um den Einfluss des Gehalts an Doppelbindungen in der Hauptkette sowie den Effekt der Seitengruppen zu untersuchen. Zur Untersuchung der Vernetzungsdichte wurden Mischungen mit unterschiedlichem CBS/S Gehalt hergestellt. Außerdem wurden als Füllstoff Silica und Ruß eingesetzt. Bei den verwendeten SBR-Kautschuken handelte es sich im Einzelnen um Lösungs-SBR-Typen. Quantitativ ist die Mikrostruktur der verwendeten Kautschuke in Tabelle 1 aufgeführt. Als Referenzmaterial mit bekanntlich vergleichsweise hoher Alterungsbeständigkeit wurde ein EPDM- Vulkanisat mit einem ENB Gehalt von 4,7 % mit einbezogen. Im Gegensatz zu SBR besitzt EPDM eine gesättigte Hauptkette.

Tabelle 1: Übersicht zu den verwendeten Kautschuken aus [77]

<i>Typ</i>	<i>1,4 Gehalt in %</i>	<i>Styrolgehalt [%]</i>	<i>Vinylgehalt [%]</i>	<i>ENB-Gehalt</i>
<i>SBR 1</i>	55	15	30	-
<i>SBR 2</i>	16	21	63	-
<i>SBR 3</i>	25	20	55	-
<i>EPDM</i>	-	-	-	4,7

Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften der hier verwendeten Füllstoffe gemäß ihren Herstellerangaben [78].

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Füllstoffe

<i>Füllstoff</i>	<i>Spez. Oberfläche (BET)</i> <i>m²/g</i>	<i>Spez. Dichte</i> <i>g/cm³</i>	<i>Partikelgröße</i>
<i>Silica</i>	175 (ISO 5794-1)	1,185	Siebrückstand Mocker 63 µm
<i>Ruß</i>	40-49 (ASTM Classification of CB)	2,2	40-48 nm

2.2 Rezepturen zur Vulkanisatherstellung

2.2.1 Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen - Variation der Mikrostruktur

Rezepturen für Alterungsuntersuchungen

Es wurden drei S-SBR Typen gemäß Tabelle 1 als Polymere mit unterschiedlichen Mikrostrukturen für Untersuchungen des Alterungsverhaltens ausgewählt. Die Rezepturen der zugehörigen Vulkanisate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Rezepturen der Vulkanisate zur Untersuchung des Einflusses der Polymermikrostruktur und des Polymertyps auf das Alterungsverhalten

<i>Komponente</i>	<i>phr</i>
SBR 1/2/3/ EPDM	100,00
Stearinsäure	2,00
ZnO	5,00
CBS	1,5
Schwefel	1,5

2.2.2 Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen – Variation der Vernetzungsdichte

Die Variation der Vernetzungsdichte erfolgte anschließend auf der Basis von SBR 2-Vulkanisaten. Zur Vernetzung wurden analog zu den Untersuchungen zum Einfluss der Mikrostruktur der Polymere CBS/Schwefel Systeme benutzt. Das Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis wurde jeweils konstant gehalten, wobei drei Konzentrationen entsprechend eingestellt wurden. Damit lassen sich unterschiedliche Vernetzungsdichten mit sehr ähnlicher Netzknotenstruktur (Verteilung von polysulfidischen, di- und monosulfidischen Netzknoten) erzeugen. Die Rezepturen zur Variation der Vernetzungsdichten auf Basis des SBR 2 sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Rezepturen der Vulkanisate zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf das Alterungsverhalten

<i>Komponente</i>	<i>CBS/S 0,5 phr</i>	<i>CBS/S 1 phr</i>	<i>CBS/S 1,5 phr</i>	<i>CBS/S 2,5 phr</i>
<i>SBR 2¹⁾</i>	100,0 phr	100 phr	100,0 phr	100,0 phr
<i>Stearinsäure</i>	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr
<i>Zinkoxid</i>	5,0 phr	5,0 phr	5,0 phr	5,0 phr
<i>CBS</i>	0,5 phr	1,0 phr	1,5 phr	2,5 phr
<i>Schwefel</i>	0,5 phr	1,0 phr	1,5 phr	2,5 phr

¹⁾21 % Styrol-, 63 % Vinylgehalt

Mischungsherstellung

Es wurden folgende Parameter für die Mischungsherstellung verwendet:

Maschine:	Thermo Fischer Labormixer
Volumen der Knetkammer:	300 ml
Füllgrad:	70 %
Rotorgeschwindigkeit:	50 rpm
Temperatur (Vorwärmung):	40 °C
Mischzeit:	8 min.

2.2.3 Rezepturen und Herstellung von Mischungen und Vulkanisaten für Alterungsuntersuchungen - Variation der Füllstoffe

Als Basis für die Variation des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts wurde das Vulkanisat SBR 2 1,5 phr CBS/S genutzt. Bei den Vulkanisaten wurde das CBS/S System nicht variiert (Tabelle 5).

Tabelle 5: Rezepturen der Vulkanisate zur Untersuchung des Einflusses des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts auf das Alterungsverhalten

Komponente	SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica	SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica	SBR 2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Silica
SBR 2 ¹⁾	100,0 phr	100,0 phr	100,0 phr
Stearinsäure	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr
Zinkoxid	5,0 phr	5,0 phr	5,0 phr
CBS	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
Schwefel	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
VN3	6,9 Vol%	11,7 Vol%	-
Si69	2,6 phr	5,1 phr	-
N550	-	-	22,5 Vol%

¹⁾Endgruppenfunktionalisiert, 21 % Styrol-, 63 % Vinylgehalt

Mischungsherstellung der silanisierten Proben

Es wurden folgende Parameter für die Mischungsherstellung verwendet:

Maschine:	Thermo Fischer Labormixer
Volumen der Knetkammer:	300 ml
Füllgrad:	70 %
Rotorgeschwindigkeit:	50 - 65 rpm
Temperatur (Vorwärmung):	40 °C

Mischzeit: Durch Erhöhung der Rotorendrehzahl wird durch Scherung eine Temperaturerhöhung bis auf 140°C für die „in situ“ – Silanisierung erreicht. Diese Temperatur wird für 6 min gehalten, anschließend erfolgt, nach dem Abkühlen, das Einmischen des Vernetzungssystems auf der Walze.

Rheometrie und Vulkanisation

Als Messparameter wurde gemäß DIN 53529 ein Deformationswinkel von 1,5 ° mit einer Frequenz von 1 Hz verwendet [79]. Auf die Grundlagen der Rheometrie wurde in Kapitel 1.4.3 eingegangen. Das Vulkanisationsverhalten der Mischungen sowie die Ermittlung von t_{90} -Werten (Zeit bei der 90 % der maximalen Vernetzungsdichte erreicht wird) wurden mit einem Torsionsschubvulkameter (Alpha Technologies MDR 2000 E) durchgeführt. Die anschließende Vulkanisation auf t_{90} von 2mm Prüfplatten erfolgte mittels einer Vulkanisationspresse mit der Fläche 350 x 350 mm, Fabrikat: Wickert & Söhne WLP 63/3,5/3 bei 170 °C.

Herstellung gealterter Proben

Unter Umluft wurden die Proben im Ofen bei 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C gealtert. Die Probenaufhängung erfolgte frei am Baumwollfaden, um den Kontakt mit als Kautschukgift wirkenden Metallen zu vermeiden. Die Probenform war der S2-Zugstab, wie er später in Zug-Dehnungsmessungen verwendet wurde.

Extraktionen

Es wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol für 16 Stunden durchgeführt. Anschließend wurden die Proben bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

2.3 Untersuchungsmethoden

2.3.1 Chemilumineszenz

OIT-Werte und Aktivierungsenergien wurden mittels einer Chemilumineszenz des Typs ChemiLume™ CL 400 von Atlas bestimmt. Das Gerät ist mit vier gasdichten Prüfzellen mit unabhängiger Einstellung von Temperatur, Gasstrom, Prüfzeit und Photomultiplier-Verstärkung ausgestattet. Das Detektionsmaximum des Photomultipliers liegt bei ca 400 nm Wellenlänge. Die Gasstromgeschwindigkeit liegt bei 25 ml/min; die optische Empfindlichkeit bei $8,2 \times 10^{10}$ V/Lumen; 2 Counts/s. Die Messungen wurden sowohl an Proben mit $2 \times 1 \times 1$ mm als auch mit 0,2-0,3 mm Dicke durchgeführt.

2.3.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme wurde ein TGA-Gerät des Typs TGA 2950CE-Hi-res verwendet. Die Messungen erfolgten isotherm unter Sauerstoff. Das Vorheizen bis zur gewünschten Messtemperatur erfolgte unter Stickstoff. Die Probeneinwaage betrug 4-6 mg, die Probendicke ca. 0,3 mm.

2.3.3 ATR-FT-IR-Spektroskopie

Zur Analyse wurde ein Thermo Nicolet Nexus mit Diamant ATR benutzt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren. Dabei wurden prozentuale Bandenverhältnisse von Signalen gebildet, deren Absorptionen in einem ähnlichen Bereich liegen, um störende Effekte möglichst auszugleichen. Dies erfolgte nach folgender Gleichung 27:

$$\Delta I = \frac{100 \times I_{\text{Bande}}}{I_{\text{Bezugsbande}}} . \quad (27)$$

2.3.4 Niedrigfeld-Relaxationszeit-Kernresonanz-Spektrometrie

NMR-Relaxationszeitkurven wurden mit einem XLDS-15 der IIC Innovative Imaging Corp. KG aufgenommen. Als Messwert wurde die Zeitkonstante T_2 der transversalen Spin-Spin-Relaxation unter Verwendung des Hahn-Echo-Prinzips ermittelt [80]. Als Probekörper wurden kleine Quader mit den Maßen 2 x 2 x 8 mm aus vulkanisierten Prüfplatten präpariert. Der T_2 -Wert basiert auf dreifachen Messungen.

Permanentes Magnetfeld: 0,35 T

Kern: ^1H

Resonanzfrequenz: 15,1 MHz

Dwell Time

(Digitalisierung): 20 μs

Anzahl der Datenpunkte: 1024

Messtemperatur: 80 °C

Wiederholzeit T_1 (VD): 160 ms

Hahn Echo - $p90^\circ$: 2,9 - 3,0 μs

$p180^\circ$: 4,9 - 5,0 μs

τ : 10 ms

Number of Scans: 4 - 8

Points 2D: 64

2.3.5 Härtmessungen

Zur Härtmessung wurden drei übereinander liegende Zugstäbe benutzt. Die Daten wurden mit Hilfe eines Härte-Prüfgerätes des Typs Zwick-Digitest als Shore A Härte nach DIN 5305 ermittelt [81].

2.3.6 Zug-Dehnungsmessungen

Zur Bestimmung der Reißdehnung wurde als Probekörper der S2-Zugstab gewählt. Die Messungen wurden nach DIN 53504 als Fünffachbestimmung mit Hilfe einer Zwick Z010 Universalprüfmaschine durchgeführt [82].

2.3.7 Multi-Hysterese Messungen

Mit gealterten und ungealterten Zugstäben aus dem rußgefülltem Vulkanisat wurden exemplarisch Hysteresemessungen durchgeführt.

Universalprüfmaschine:	1445
Probekörper:	S2-Zugstab
Belastung:	Uniaxial 100 % / 20 % Schritte
Vorkraft:	0,1 N
Prüfgeschwindigkeit:	50 mm/min

2.3.8 Quellungsmessungen

Die Quellung wurde an Probekörpern mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 12 mm bestimmt. Die Probekörper wurden genau gewogen und anschließend mit 40 ml Toluol versetzt. Danach wurden die Gläser geschlossen und auf den Rüttler gestellt. Alle zwei Tage wurde das Lösungsmittel erneuert bis die Gewichtskonstanz erreicht war. Nun erfolgte eine Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur, um einen Einfluss niedermolekularer, löslicher Bestandteile auszuschließen. Dieser Endwert der Trocknung wird für die Berechnungen der Vernetzungsdichte nach Flory-Rehner verwendet, auf welche in Kapitel 1.4.3 näher eingegangen wurde.

2.3.9 Permeationsmessungen

Die Messapparatur (Prototyp DIK) arbeitet nach einem volumetrischen Prinzip. Es wird hierbei kein U-Rohr zur Erfassung des Volumens verwendet, sondern ein

waagerechtes Rohr mit angeschlossener Regelung auf einen konstanten Außendruck. Das verdrängte Quecksilber und damit das durchgetretene Gasvolumen wird dabei längenabhängig über Lichtsensoren gemessen. Das volumetrische Messprinzip sowie die Konstruktion der Apparatur bietet die Vorteile, dass keine Druck- oder Volumenkorrektur bei der Messung oder bei der Berechnung der Permeationskoeffizienten durchgeführt werden muss und die Messung unabhängig vom schwankenden Luftdruck ist. Es wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 10 cm und 1 mm Dicke verwendet.

2.3.10 Diffusionsmessungen

Die Diffusionsmessungen wurden bei Freudenberg Forschungsdienste KG manometrisch nach DIN 53536 [83] unter Sauerstoff durchgeführt. Der Druckanstieg wird aufgezeichnet und der Diffusionskoeffizient nach der Time Lag Methode bestimmt (Gleichung 28). Die Probendicke beträgt 1 mm.

$$t_0 = \frac{L^2}{6 * D} \quad (28)$$

2.3.11 Indentormessungen

Die Indentormessungen wurden mit einem TI 950 TriboIndenter der Firma Hysitron im IFUM des Produktionstechnischen Zentrums der LUH in Garbsen durchgeführt. Bei den Probekörpern handelte es sich um im Umluftofen gealterte Zugstäbe.

Prüfkraft bis zu 10 mN

Kraftauflösung 1 nN

Max. Eindringtiefe 5 µm

Auflösung der Eindringtiefe 0,04 nm

Störsignalniveau 0,2 nm

10"-Tisch

Lichtmikroskopie 20-fache Vergrößerung für die komplette Tischfläche

Rastersondenmikroskopie für den Bereich 80 µm x 80 µm

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der verwendeten Materialien

3.1.1 Variation des 1,4-Butadiengehalts

Zur grundlegenden Charakterisierung wurden die SBR-Rohkautschuke und die Vulkanisate betrachtet. Die Molmassen der verschiedenen SBR-Typen wurden mittels Gelpermeationschromatographie und der Glasübergangspunkt (T_g) mittels DSC bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Gemessene Molmassen der verwendeten Kautschuktypen

<i>Typ</i>	<i>1,4-Gehalt in %</i>	<i>Styrolgehalt [%]</i>	<i>Vinylgehalt [%]</i>	<i>Molmasse [g/mol]</i>	<i>T_g in °C</i>
<i>SBR 1</i>	55	15	30	$5,13 \cdot 10^5$	$-61,5 \pm 0,7$
<i>SBR 2</i>	16	21	63	$4,80 \cdot 10^5$	$-22,5 \pm 0,8$
<i>SBR 3</i>	25	20	55	$5,09 \cdot 10^5$	$-30,0 \pm 1,3$

Obwohl die Molmassen leicht unterschiedlich sind, kann als größter beeinflussender Faktor des T_g s der 1,4-Butadiengehalt und damit auch anteilig der Styrol- und Vinylgehalt benannt werden. Je weniger Seitengruppen im Molekül vorhanden sind desto höher ist die Beweglichkeit der Ketten und desto tiefer liegt der T_g .

Im Fall der Rheometerkurven in Abbildung 41 zeigt sich deutlich die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen SBR-Typen. Bei hohem Vinyl- und Styrolgehalt ist der Anteil an für die Schwefelvernetzung reaktiven kettenständigen Allylprotonen reduziert, was zu einer erniedrigten Vernetzungsdichte trotz gleicher Konzentration an Vernetzungsmittel führt. Entsprechend zeigt sich für SBR 1 deutlich die höchste Vernetzungsdichte, gekennzeichnet durch den höchsten Drehmomentdifferenzwert. Leichte Unterschiede sind auch bei der Inkubationszeit zu erkennen. Die Inkubationszeiten nehmen vom Kautschuk mit dem niedrigsten 1,4-Butadiengehalt bis zum höchsten in der Reihe SBR 1 (ca. 8 min) > SBR 3 (ca. 8,5 min) > SBR 2 (ca. 11 min) ab. Dies ist ebenfalls auf die leichtere Oxidierbarkeit der Kautschuke mit einem hohen Doppelbindungsgehalt in der Hauptkette zurückzuführen. Das gleiche Bild zeichnet sich bei den t_{90} Werten mit SBR 1 (ca 14 min) > SBR 3 (ca 17 min) > SBR 2 (ca 18 min) ab.

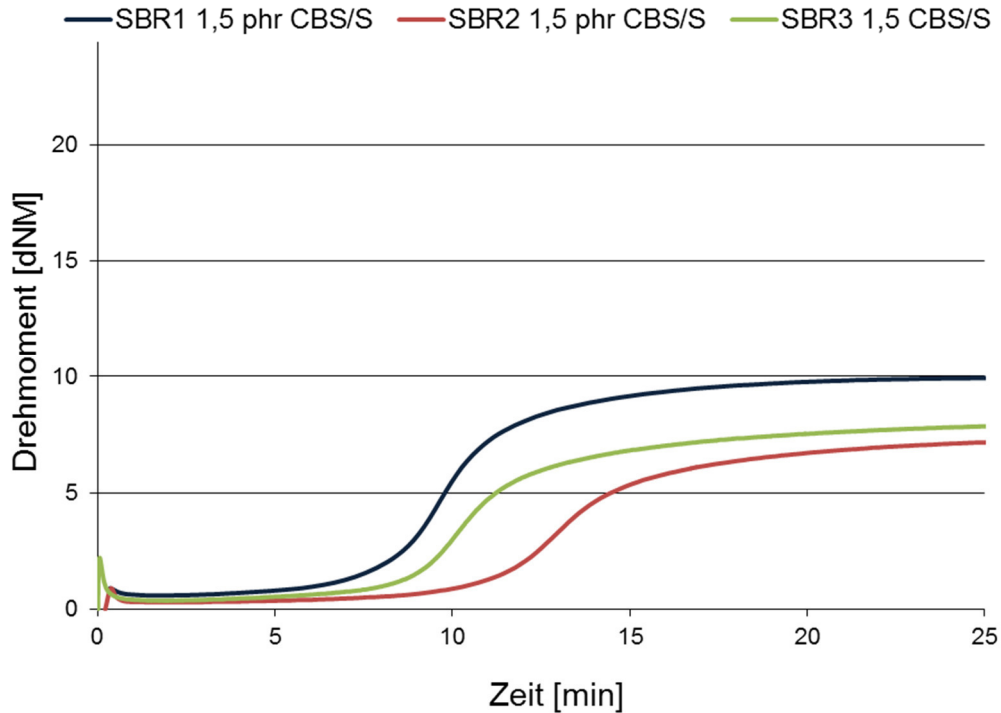


Abbildung 41: Rheometerkurven unter Variation der Mikrostruktur des SBR-Kautschuks

Zur Beurteilung der aus den vorgestellten Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse wurden Quellungsexperimente durchgeführt, die die Vernetzungsdichte im Gegensatz zur Vernetzungsmittelkonzentration zeigen. Die erhaltenen Werte der Vernetzungsdichte und die des Drehmoments sind in Abbildung 42 dargestellt.

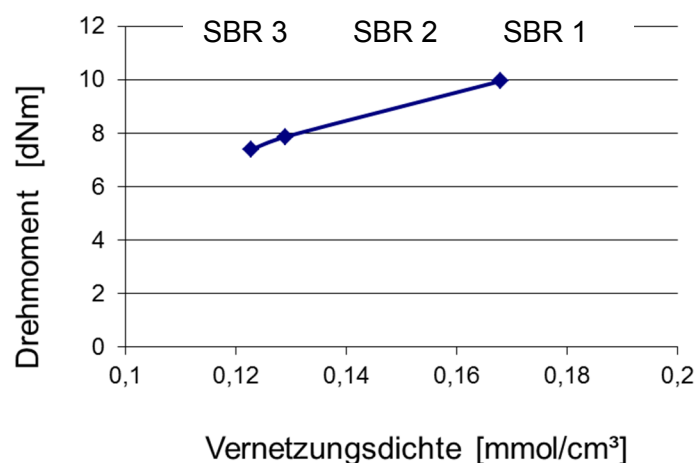


Abbildung 42: Vernetzungsdichten aus Quellungsmessungen in Gegenüberstellung der maximalen Drehmomente aus den Rheometerkurven

Je höher der 1,4-Butadiengehalt ist, desto mehr Netzknoten entstehen bei der Vulkanisation und desto höher ist das Drehmoment, bzw je niedriger die Gleichgewichtsquellung. Die Korrelation zwischen Drehmoment und der durch Quellung gemessenen Vernetzungsdichte ist dabei zufriedenstellend.

3.1.2 Variation der Vernetzungsdichte

Bei Variation der Vernetzungsmittelkonzentration (Abbildung 43) ergibt sich deutlich der Anstieg der Drehmomentdifferenz mit der Konzentration an Beschleuniger und Schwefel.

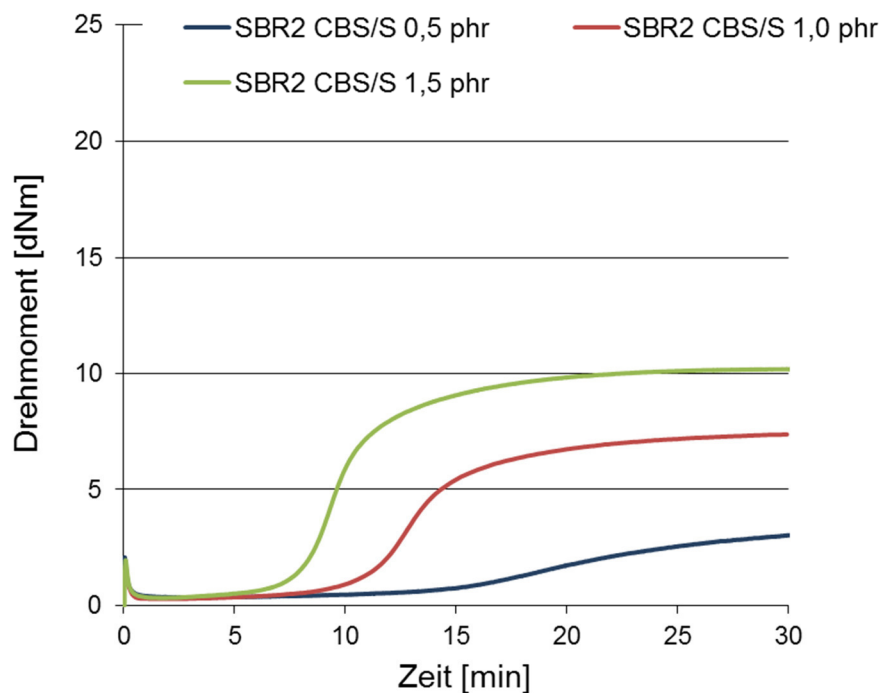


Abbildung 43: Rheometerkurven unter Variation der Vernetzungsdichte

Erwartungsgemäß nehmen die Inkubationszeiten mit steigender Vernetzungsmittelkonzentration in der Reihe 0,5 phr CBS/S (ca 14,5 min) > 1,5 phr CBS/S (ca. 11 min) 2,5 phr CBS/S (ca. 8 min) ab. Die t_{90} -Werte nehmen ebenfalls in der gleichen Reihenfolge 0,5 phr CBS/S (ca. 26 min) > 1,5 phr CBS/S (ca. 19 min) 2,5 phr CBS/S (ca. 15 min) ab. Durch die hohe Vernetzungsmittelkonzentration erfolgt eine schnellere Vulkanisation. Zur genauen Quantifizierung der Vernetzungsdichten

wurden Quellungsexperimente durchgeführt und mit den Werten der Drehmomente aus den Rheometerkurven verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 43 und in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Erhaltene Vernetzungsdichten in Gegenüberstellung der maximalen Drehmomente aus den Rheometerkurven unter Variation der Vernetzungsdichte

<i>SBR 2 Vulkanisate</i>	<i>CBS/S 0,5 phr</i>	<i>CBS/S 1 phr</i>	<i>CBS/S 1,5 phr</i>	<i>CBS/S 2,5 phr</i>
<i>Vernetzungsdichte [mmol/cm³]</i>	0,035	0,08	0,12	0,17
<i>Drehmoment [dNM]</i>	3,97	4,47	7,37	10,18

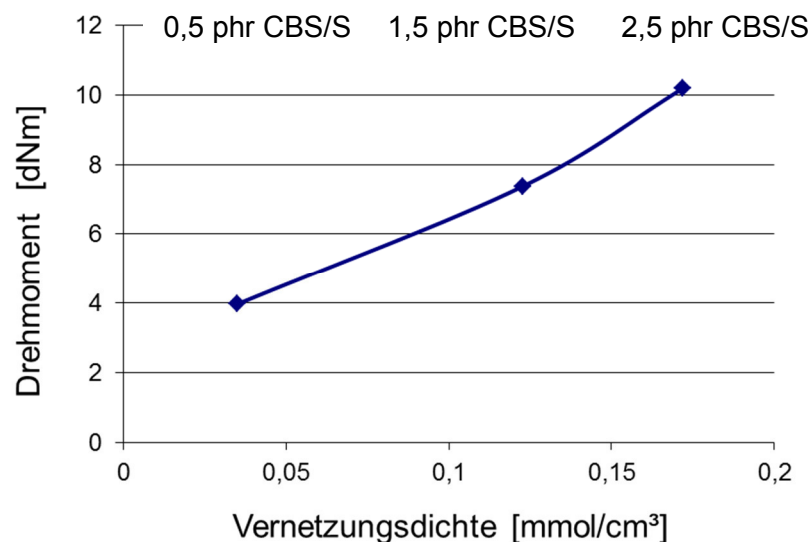


Abbildung 44: Erhaltene Vernetzungsdichten in Gegenüberstellung der maximalen Drehmomente aus den Rheometerkurven

Abbildung 44 zeigt die Korrelation des Drehmomentes mit der durch Quellungsmessungen erhaltenen Vernetzungsdichten. Auch hier gibt es eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

3.1.3 Variation der Füllstoffe

In Abbildung 45 sind die Rheometerkurven der gefüllten SBR 2 1,5 phr CBS/S-Mischungen dargestellt. Der Füllgrad bewirkt hierbei eine Erhöhung des Drehmoments und der Inkubationszeit. Die Inkubationszeit nimmt mit der Zugabe von Silica von ca 3 min bei der mit 6,9 Vol% gefüllten Probe bis zu ca. 4 min bei der mit 11,7 Vol% gefüllten Probe zu. Die Inkubationszeiten der mit Ruß gefüllten Probe beträgt ca. 5 min. Die Art des Füllstoffs wirkt sich außerdem auf die Kurvenform aus: wird bei der mit Ruß gefüllten Mischung eine gut auswertbare Rheometerkurve erhalten, so befindet sich die mit 11,7 Vol% Silica gefüllten Probe im ‚marching modulus‘. Die t_{90} Werte nehmen bei Verwendung von Silica als Füllstoff zu, von 13,2 min bei 6,9 Vol% Silica bis zu 30 min bei 11,7 Vol% Silica. Dieser hohe Werte bei 11,7 Vol% Silica wird jedoch durch den ‚marching modulus‘ dieser Vulkanisation stark beeinflusst. Der t_{90} Wert des mit 22,5 Vol% Ruß gefüllten Vulkanisats beträgt 16,3 min.

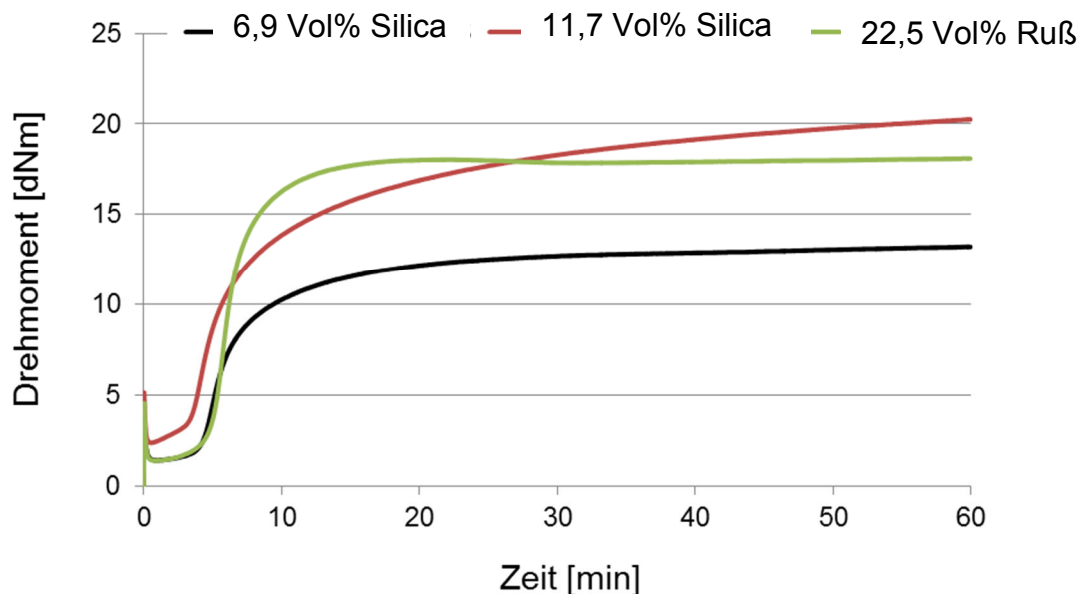
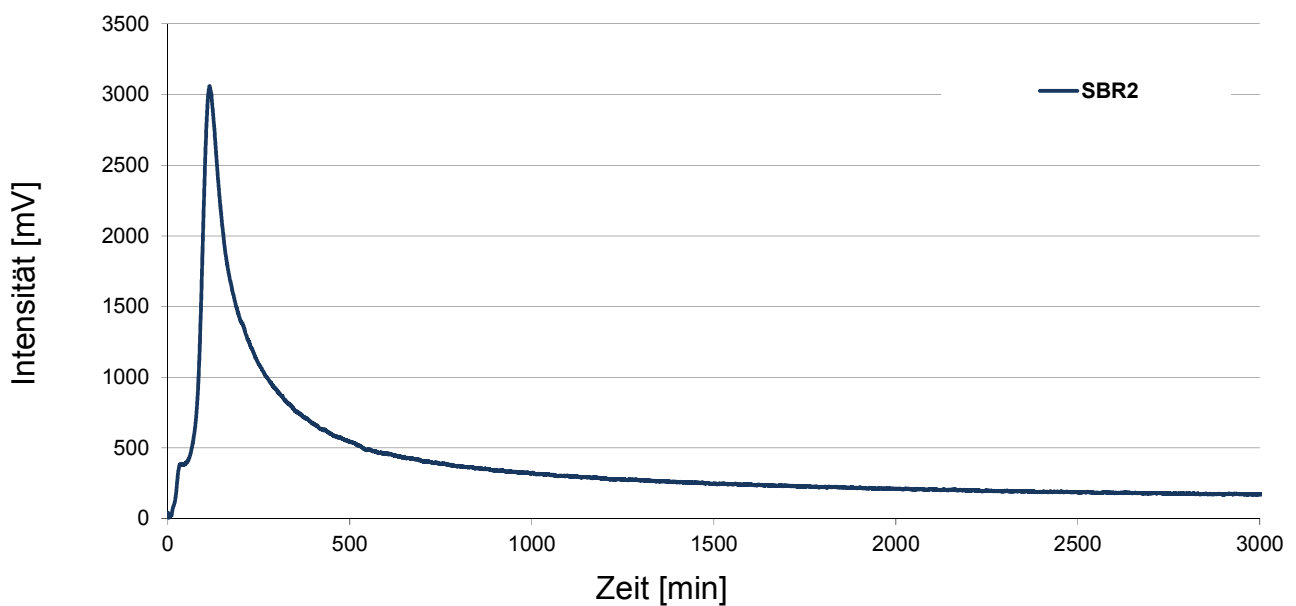


Abbildung 45: Rheometerkurven unter Variation des Füllstoffgehalts und der Füllstoffart

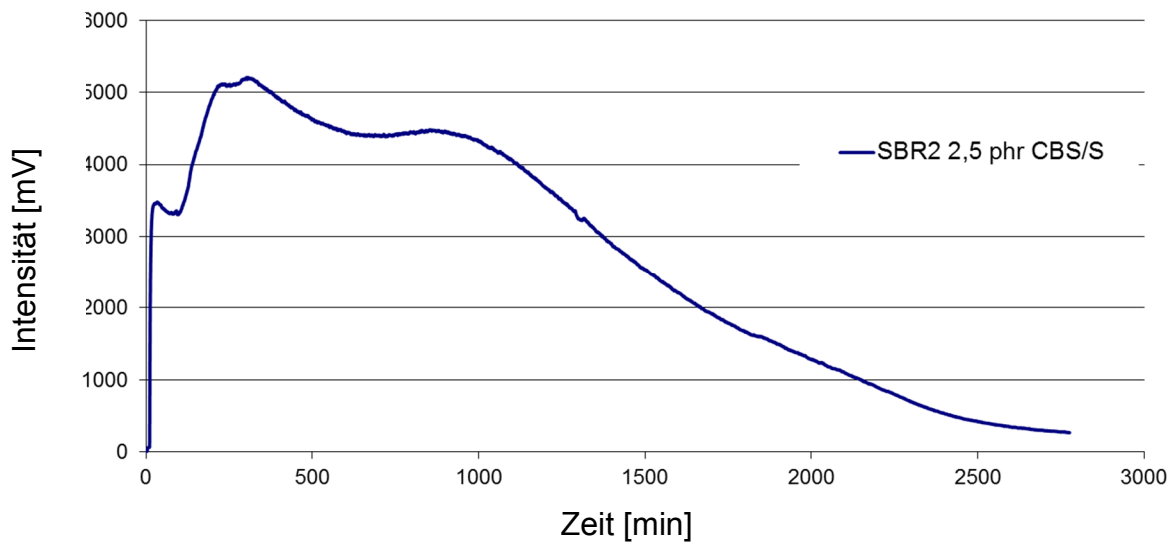
3.2 Qualitative Aspekte der Chemilumineszenz unter Berücksichtigung unterschiedlicher Vulkanisate

3.2.1 Chemilumineszenz

Der Kurvenverlauf des Chemilumineszenz-Signals weicht je nach untersuchtem Material mehr oder weniger von der Idealform ab. Dies wirft die Frage nach der Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messungen auf. Anschaulich wird dies durch Abbildung 46, in der die CL-Messungen des Rohkautschuks SBR 2 (a) und des hochvernetzten Vulkanisats auf Basis von SBR 2 (b) dargestellt sind. Während der Rohkautschuk ein scharfes Signal mit einem Vorpeak aufweist, besitzt das Vulkanisat ein langgezogenes Signal mit zwei verzerrten Maxima und einem Vorpeak. Das heißt, es gibt mindestens zwei zeitversetzte Reaktionen der Hydroperoxide zu Carbonylverbindungen unter Stabilisierung des Carbonylkohlenstoffs.



a)



b)

Abbildung 46: Vergleich von CL-Messungen a) eines Rohkautschuks und b) eines Vulkanisats

Diese zwei Signale verändern sich mit der Temperatur. Bei 100 °C ist eine Schulter am Peak zu erkennen, im Laufe der Temperaturerhöhung wird die Intensität von Peak 1 (1. Maximum) größer, bis er größer als Peak 2 ist. (Abbildung 47).

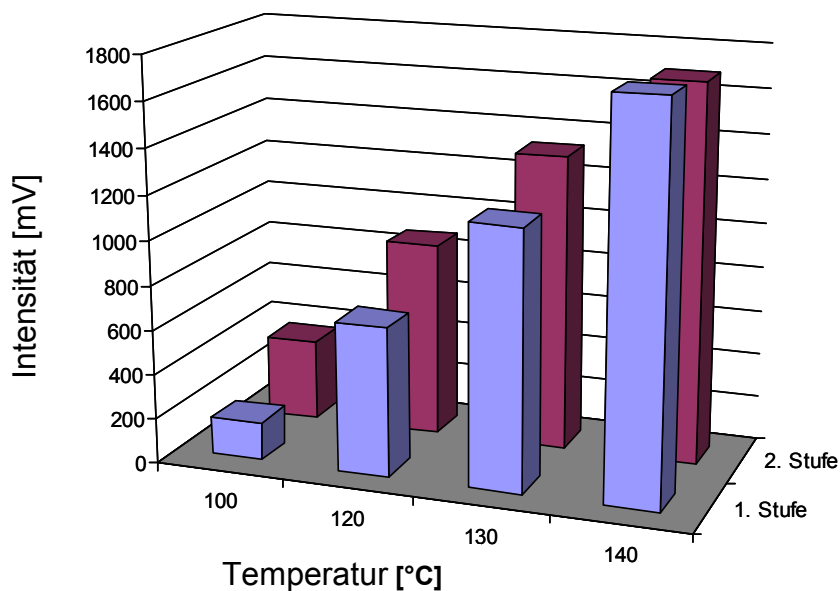


Abbildung 47: Intensitäten des 1. und 2. Maximums der CL-Signale für SBR 3-Vulkanisate mit 1,5 phr CBS/S in Abhängigkeit der Temperatur

Wie in Abbildung 48 gezeigt besitzt die Extraktion keinen Einfluss auf den Verlauf der CL-Messungen, das heißt, die dafür verantwortlichen Effekte haben ihren Ursprung im Material selbst und nicht in löslichen Bestandteilen. Der Vorpeak ist bei diesen Experimenten jedoch nicht mehr zu entdecken, was bedeutet, dass die den Vorpeak verursachenden Substanzen extrahierbar sind und nicht chemisch in der Kautschukmatrix gebunden sind.

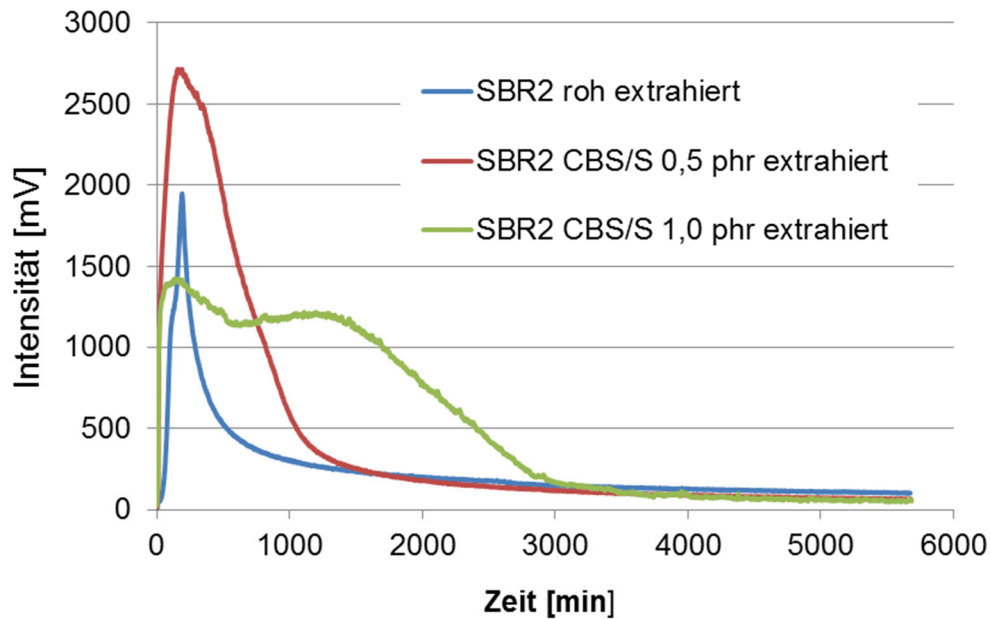


Abbildung 48: *CL-Messungen extrahierter Proben verschiedener Vernetzungsstufen von SBR 2-Vulkanisaten*

Weiterhin wird in [84-86] beschrieben, dass die Maxima erst nach der Induktionsperiode auftreten und das Signal anschließend durch Oberflächeneffekt reduziert wird.

Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung von Temperatureinflüssen wurden die in einem Temperaturbereich von 100 – 135°C erhaltenen CL-Kurven verglichen. Diese sind in Abbildung 49 dargestellt.

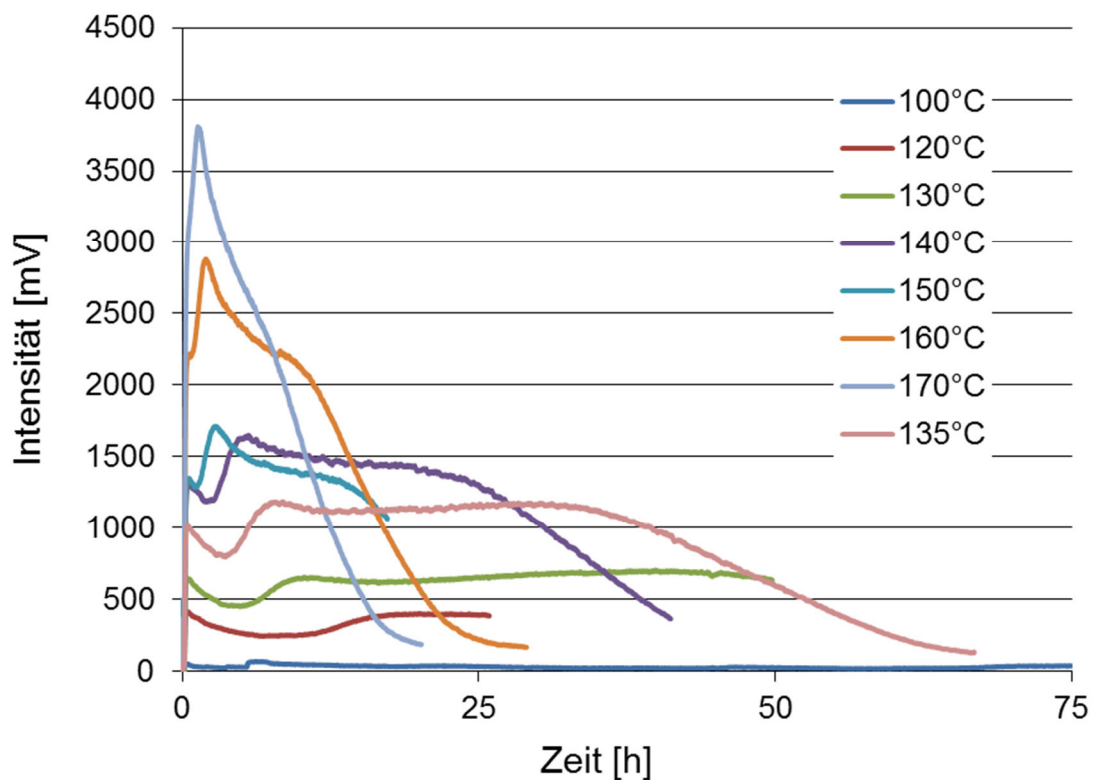


Abbildung 49: Einfluss der Temperatur auf CL-Messungen des Vulkanisats SBR 3

Mit Erhöhung der Temperatur erfolgt eine deutliche Verschärfung des CL-Signals und eine starke Abnahme des OIT-Werts aufgrund der Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k der Oxidationsreaktion. Dabei ergibt sich mit zunehmender Temperatur eine Verschärfung des CL-Signals. Eine Separierung der einzelnen Signale ist bei hohen Temperaturen jedoch nicht mehr möglich. Die Wahl eines geeigneten Temperaturmessbereichs für die CL-Messungen ist essentiell für die vergleichenden Versuchsreihen. Als weiterer Aspekt ist auch die Zunahme der Sauerstoffdiffusion zu benennen, die mit zunehmender Temperatur exponentiell ansteigt, dies ist in Abbildung 50 gezeigt.

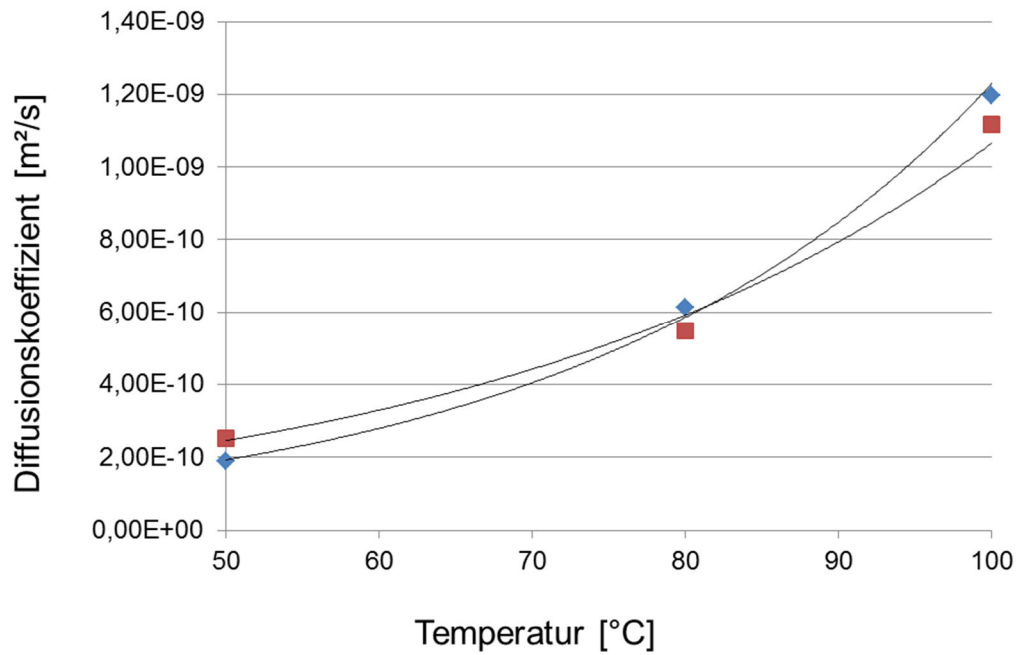
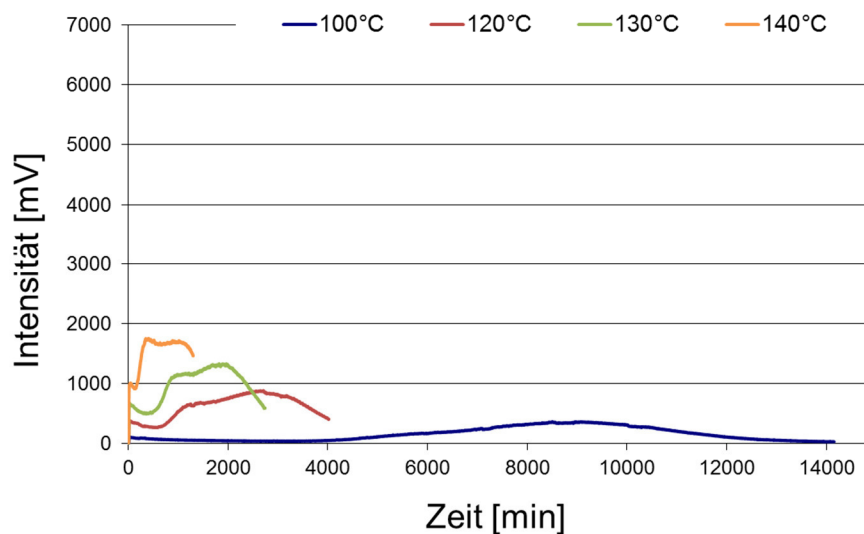


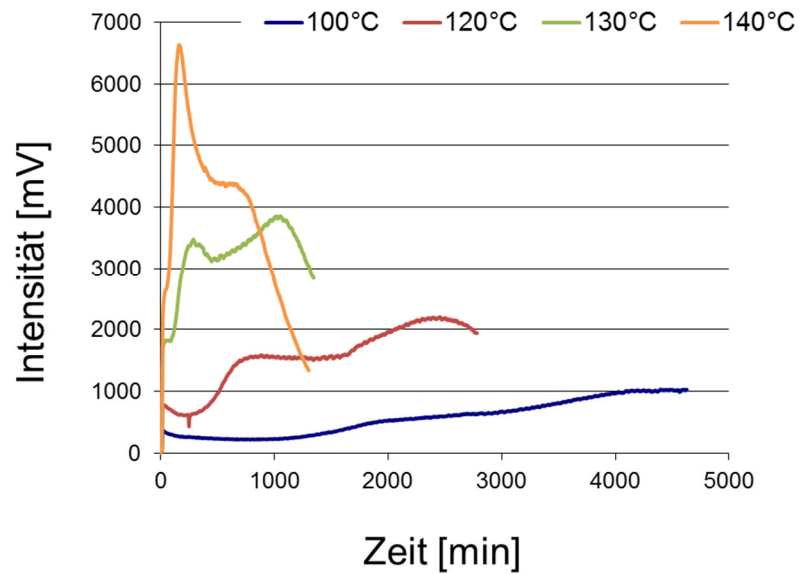
Abbildung 50: Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff (SBR 2 1,5 phr CBS/S)

Einfluss der Probengeometrie

Durch Veränderungen des Oberfläche/Massenverhältnisses bzw. der Probengeometrie sind Einflüsse auf die Signale der CL zu erwarten. Abbildung 51a) zeigt die CL-Kurven von voluminösen Proben, Abbildung 51b) von dünnen Proben.



a)



b)

Abbildung 51: CL-Kurven in Abhängigkeit der Probengeometrie von SBR 3-Vulkanisaten 1,5 phr CBS/S bei verschiedenen Temperaturen und Variation des Oberflächen/Massenverhältnisses a) quaderförmige Probe, b) folienartige Probe

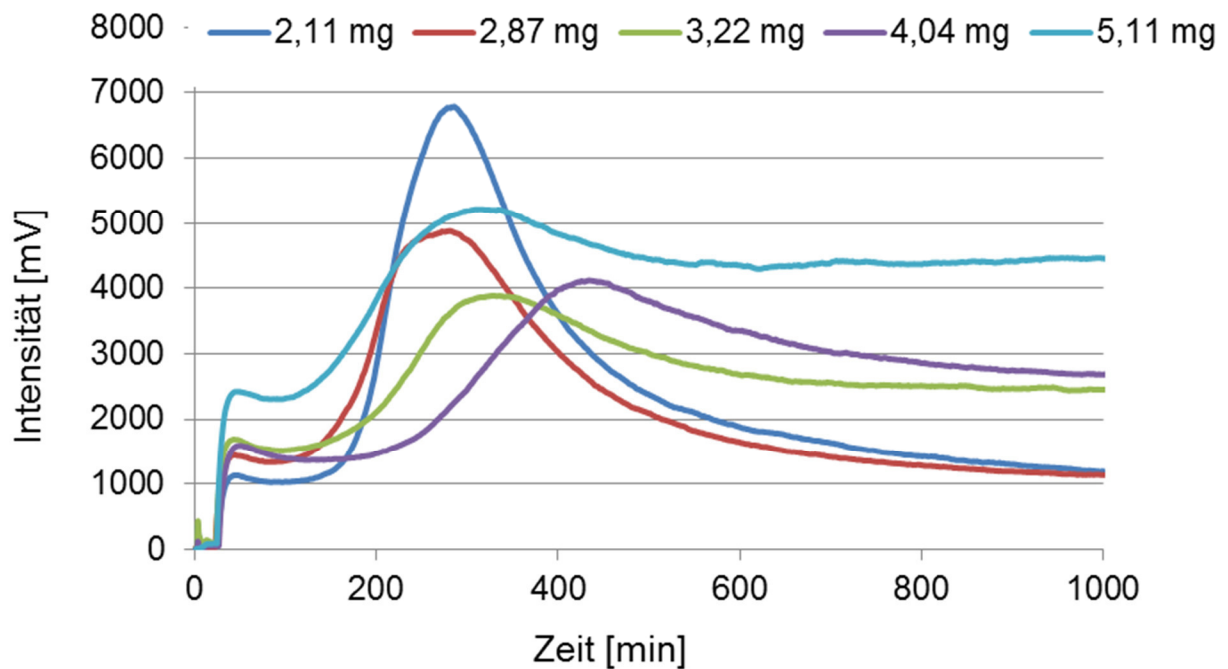
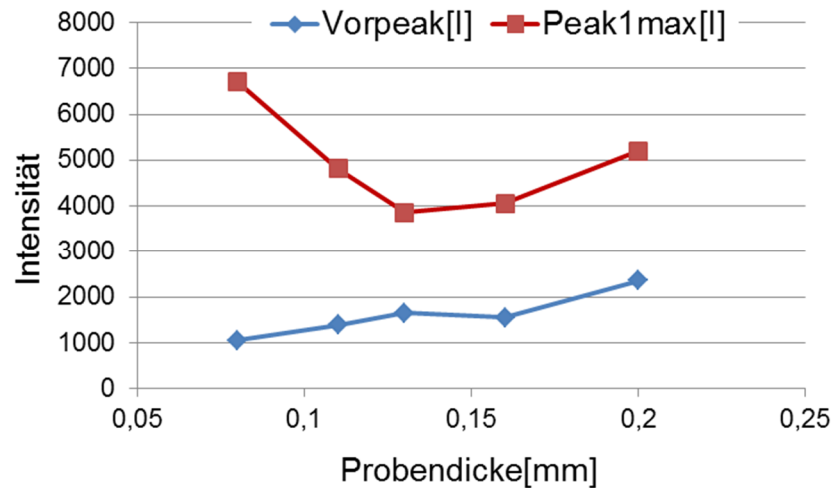
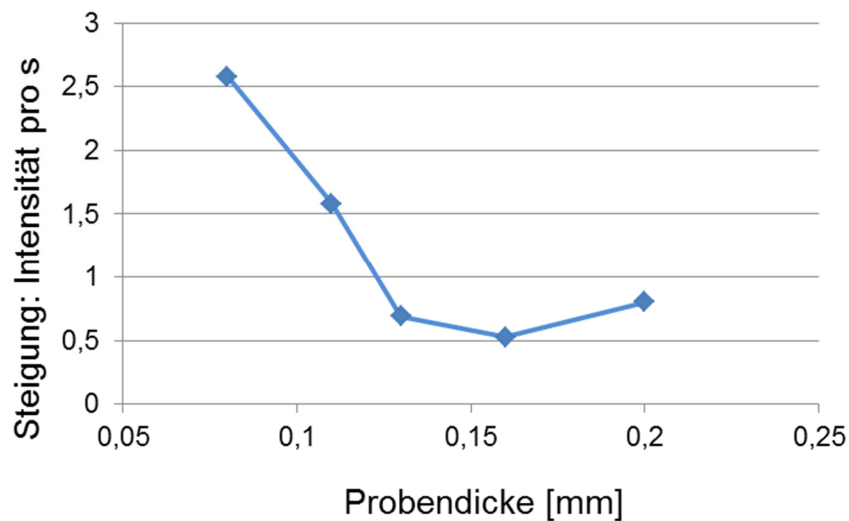


Abbildung 52: CL-Messungen von folienartigen Proben des Vulkanisats SBR 2 1,5 phr CBS/S bei 140°C

Deutlich ist eine Verschärfung des Signals bei Verringerung der Probendicke zu sehen. Abbildung 52 zeigt die CL-Messungen von SBR 2 1,5 phr CBS/S Folien von 0,2 - 0,4 mm Dicke. Die maximalen Intensitäten und die Steigungen dieser Proben sind in Abbildung 53 a) und b) dargestellt.



a)



b)

Abbildung 53: *Beeinflussung der maximalen Intensität und der Steigung durch die Probendimension des Vulkansats SBR 2 1,5 phr CBS/S bei 140 °C*

Der Vorpeak wird weniger von der Probendicke beeinflusst, er nimmt mit steigender Masse zu. Substanzen, die beim Aufheizen der Probenzelle ausdampfen oder zumindest an die Oberfläche diffundieren, werden beim Umschalten auf Sauerstoff schnell oxidiert. Daraus könnte das Signal des Vorpeaks entstehen, denn dieses Signal verschwindet nach der Extraktion (Vgl. Abb.48). Die Intensitäten und die Steigungen nehmen jedoch von ca. 10 mg bis zu einem Grenzwert von ungefähr 3 mg ab und bleiben anschließend in diesem Bereich. Die Verschärfung der Signale kann nur durch die Verringerung der Dauer der Photonenemission entstehen. D. h., durch die dünne Probe diffundiert der Sauerstoff schneller bis zum Kern und ermöglicht eine schnelle Abreaktion der entstandenen Hydroperoxide. Bei dickeren Proben werden beide Reaktionsverläufe länger und es ergibt sich eine Streckung des Signals über längere Zeit, was auch eine Abnahme der maximalen Intensität zur Folge hat. Die Probe wird von unten beheizt, eine Verringerung der Probendicke bewirkt eine homogenere Temperaturverteilung, was ebenfalls ein schärferes Signal erzeugt. Absorptionseffekte können das Messsignal der Chemilumineszenz ebenfalls beeinflussen. So existiert eine bereits abfallende Absorption im UV-Spektrum im Wellenlängenbereich von etwa 400 nm. CBS besitzt ein Absorptionsmaximum bei 280 nm, das bis 300 nm bis $E = 0,2$ abgesunken ist. Die Doppelbindungen aus dem Polymer fungieren folglich hier als Chromophoren. Das UV-Spektrum ist in Abbildung 54 dargestellt.

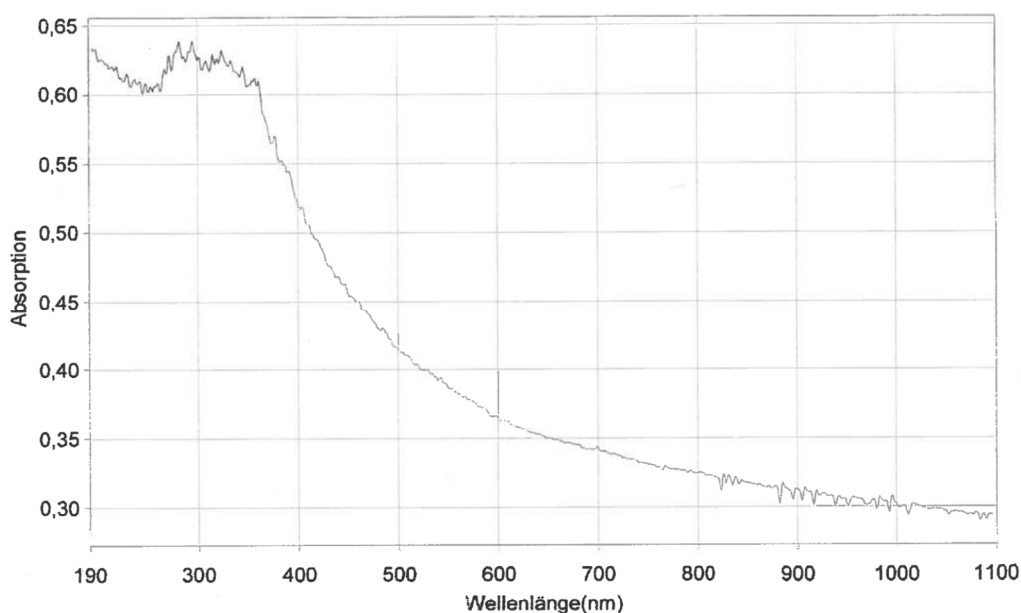


Abbildung 54: UV-Spektrum eines SBR 2 1,5 phr CBS/S ohne ZnO

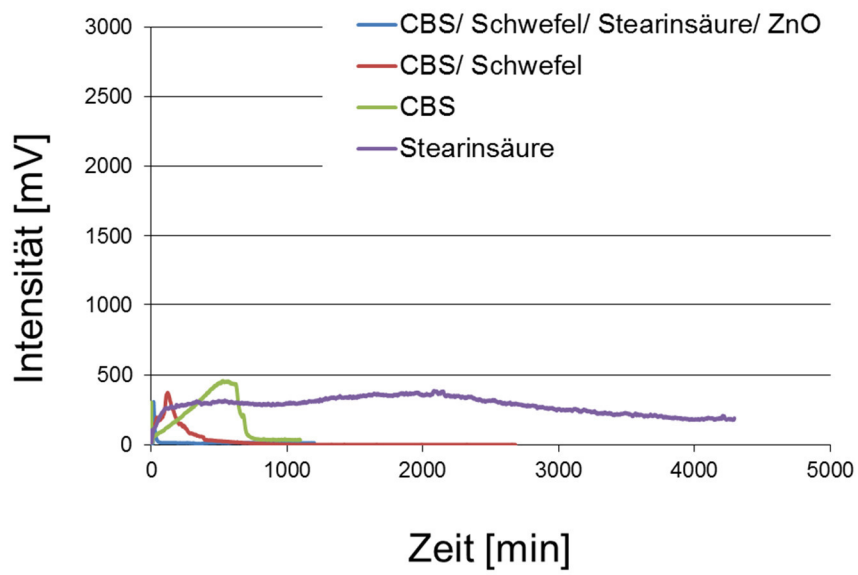
Untersuchungen zum Einfluss von Mischungschemikalien auf CL-Messungen

Eine Verschiebung der OIT-Werte zu niedrigeren Werten liegt naturgemäß daran, dass weniger Material schneller oxidiert werden kann.

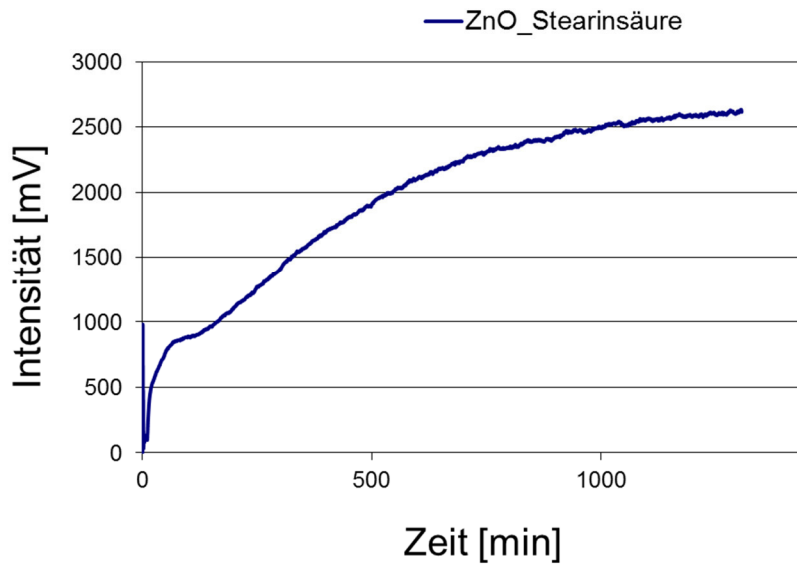
Um dem Phänomen der Aufspaltung der CL-Kurven in mehrere Maxima bei den Vulkanisaten nachzugehen, werden die verwendeten Mischungschemikalien auf ihre eigenen Signale hin untersucht.

Es gibt mehrere Möglichkeiten für den Ursprung der beiden Signale. Möglich sind sowohl ein Zusammenspiel von verschiedenen Reaktionen als Folgereaktion (Phosphoreszenz, Veränderung der Kinetik, diffusionskontrollierte Prozesse), als auch zwei völlig voneinander unabhängige Reaktionen. Letzteres kann durch die Reaktion von weiteren Mischungsbestandteilen wie z. B. von Vernetzungschemikalien und deren Reaktionsprodukten hervorgerufen werden. Wie in Kapitel 1.6.1. beschrieben, resultiert das Signal der Chemilumineszenz direkt aus der ablaufenden Oxidationsreaktion durch die signifikante Aussendung von Photonen während der Carbonylbildung. Das heißt, dass die Oxidation ausschließlich die Kohlenstoffatome der Polymerkette betrifft. Im Folgenden wird auf Effekte eingegangen, welche die Messungen beeinflussen können.

CBS, ein CBS/Schwefel-Gemisch und eine Kombination aus CBS, Schwefel, Stearinsäure und ZnO geben in der Chemilumineszenz ein Signal, ZnO allein dagegen nicht. Schwefel gibt in der Chemilumineszenz kein Signal. Es ist bekanntermaßen oxidierbar, jedoch wird kein Licht der detektierbaren Wellenlänge ausgesandt, es sind keine Carbonylkohlenstoffe vorhanden. Die CL-Kurven sind in Abbildung 58 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 58: CL-Messungen von reinen Mischungschemikalien ZnO, Stearinsäure, CBS (a) bzw. Kombination von Stearinsäure und ZnO (b) bei 130 °C

Erwähnenswert ist jedoch das starke Signal der Kombination aus ZnO und Stearinsäure. Die Existenz von Zinkcarboxylaten wird in [87] angegeben. Diese Zinkcarboxylate können das starke Signal des ZnO/ Stearinsäure-Gemisches erklären.

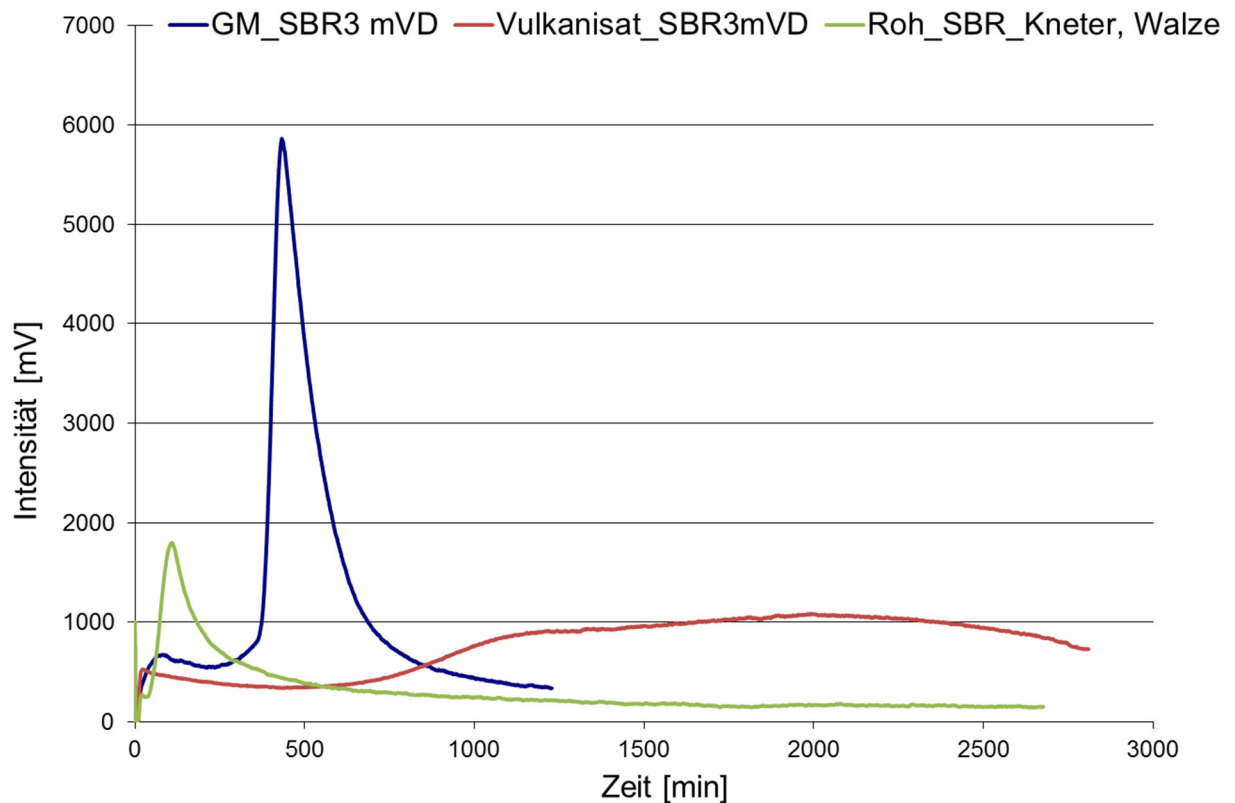


Abbildung 59: Gegenüberstellung von Rohkautschuk, Grundmischung und Vulkanisat

Bei der Gegenüberstellung der CL-Messungen von Rohkautschuk, Grundmischung und Vulkanisat in Abbildung 59 wird deutlich, dass eine Vielzahl von Faktoren den OIT-Wert und die Kurvenform der Chemilumineszenz beeinflusst. So besitzt die Grundmischung einen höheren OIT-Wert als der Rohkautschuk, was aufgrund einer thermischen und mechanischen Vorbelastung im Kneter nicht zu erwarten gewesen wäre. Jedoch kann das zur Vulkanisation eingesetzte CBS auch als Alterungsschutzmittel fungieren [88]. So ist eine Vorhersage, wie sich ein Material in der Chemilumineszenz verhält, nicht möglich.

Einfluss des Vernetzungssystems

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss des in der Vulkanisation gebildeten Schwefelnetzwerks durch das Messen von Vulkanisaten unterschiedlicher Vernetzungsdichte untersucht. Bei niedriger Vernetzungsdichte wird nur ein Signal in der Chemilumineszenz beobachtet. Der Anteil an Schwefel und Beschleuniger beeinflusst das Chemilumineszenzsignal maßgeblich. Vulkanisate mit niedriger Vernetzungsdichte haben nur ein Signal, bei weiterer Zugabe von Schwefel/Beschleuniger ändert sich der Verlauf durch das Auftreten von zwei Maxima erheblich (Abbildung 60)

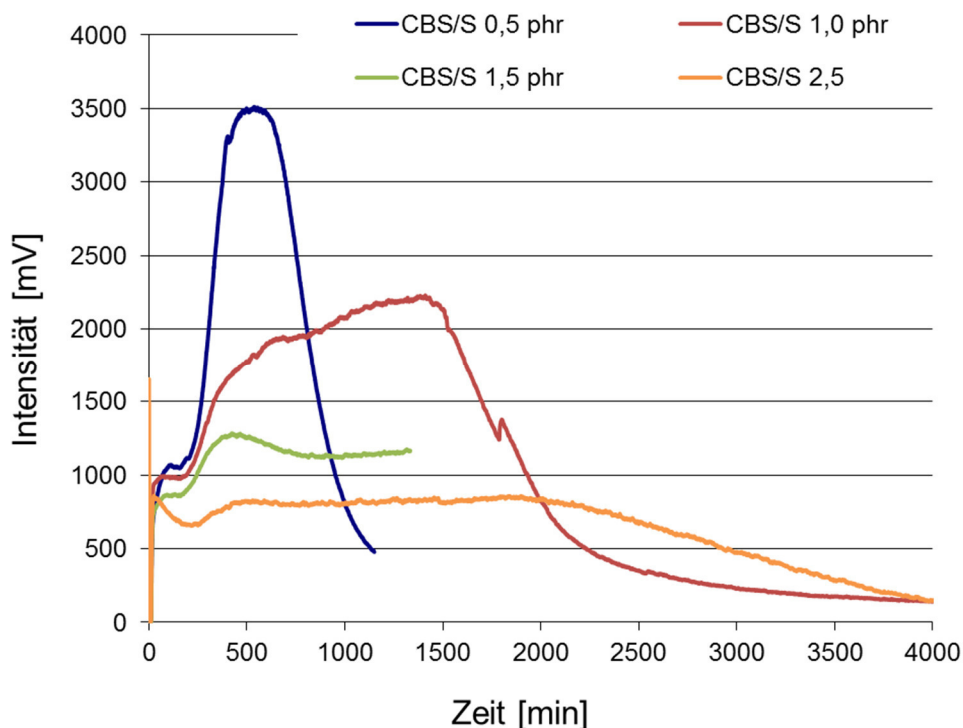


Abbildung 60: CL- Signale in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von SBR 2-Vulkanisaten (Variation der Vernetzungschemikalienkonzentration)

Die Intensitäten der Signale ändern sich ebenfalls mit der Vernetzungsdichte und dem Anteil der Vernetzungschemikalien bzw. ihren Reaktionsprodukten. Die Ursachen und Mechanismen des Einflusses der Vernetzungschemikalien und ihrer Reaktionsprodukte sind in Detail weiterhin zu klären. Die thermisch bedingten

Änderungen des Schwefelnetzwerks im Alterungsprozess, das heißt, der Umbau von polysulfidischen Netzknoten zu kürzeren Netzknotenstrukturen wie sie in verschiedenen Arbeiten unter anderem auch für CBS/S-Vulkanisate von SBR nachgewiesen wurden [89], sollten keine Auswirkungen auf den OIT-Wert oder den Verlauf der CL-Kurven haben, da ohne Beteiligung des Sauerstoffs an dem Netzknotenumbau kein Carbonyl-Triplett entsteht. Andererseits ist eine Oxidation der Netzknoten jedoch nicht auszuschließen. Das Vulkanisat ist ein komplexes Gemisch der verschiedenen Vernetzungskemikalien. Wie in Kapitel 1.4 ausführlich beschrieben erfolgt die Vernetzung über Schwefel-Beschleuniger-Komplexe, die im Endvulkanisat noch ganz oder teilweise vorhanden sein können. Broska und Rychly finden bei den Chemilumineszenzmessungen von Polyethylen ebenfalls zwei Maxima [90]. Die CL-Kurvenabschnitte werden den verschiedenen Stadien der Oxidation zugeordnet. Anfänglich werden die Doppelbindungen in α -Stellung zur Vinylgruppe oxidiert, anschließend erfolgt die Beschleunigung der Oxidation mit der eine Neuvernetzung einhergeht. Steigungsveränderungen werden auch durch die schnelle Oxidation der Oberfläche und der langsameren Oxidation des Innenteils des Materials verursacht.

Einfluss von Füllstoffen

Chemilumineszenzmessungen an dem hier genutzten Modellvulkanisat SBR 2 1,5 phr CBS/S mit 22,5 Vol% Ruß existieren nicht, da durch Absorption von Photonen durch den Ruß nur eingeschränkt Messwerte erhalten werden können. Beispielhaft sind diese in Abbildung 61 dargestellt. Im Folgenden wird auf die mit 6,9 Vol% und 11,7 Vol% Silica gefüllten Vulkanisate eingegangen.

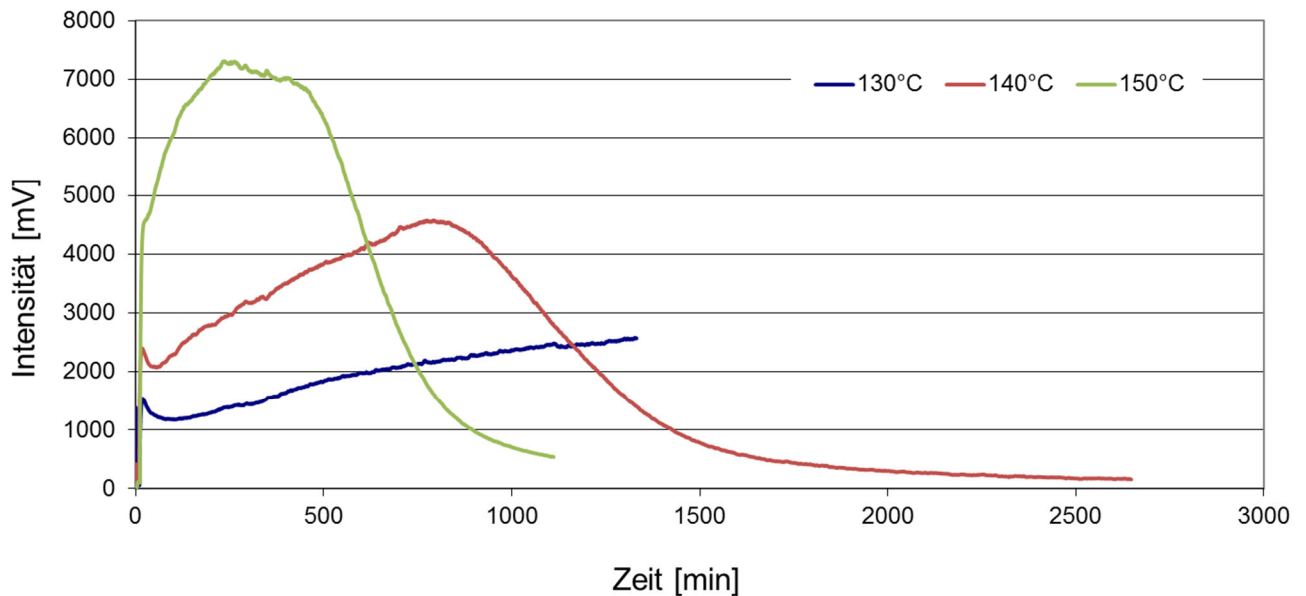


Abbildung 61: SBR 2 1,5 phr CBS/S mit 6,9 Vol% Silica CL-Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen

Die charakteristische Form der mit Silica gefüllten Vulkanisate macht eine Auswertung von OIT-Werten nicht sinnvoll. Der flache, stetige Anstieg der Intensität zeigt, dass die Oxidation sofort eintritt. Aus vorherigen Messungen ist bekannt, dass das Signal vom Kautschuk erst später eintritt. Zur Erklärung des Verlaufs der CL-Kurven gibt es mehrere Einflüsse:

- Flüchtige Verbindungen aus dem Vulkanisat diffundieren stetig an die Oberfläche, werden oxidiert und verursachen ein Signal. Der veränderte Mischprozess trägt zu einer verringerten Alterungsbeständigkeit bei.
- Die Dispersion des Füllstoffs in der Kautschukmatrix führt zu einer Veränderung des Signals.

Bei den 11,7 Vol% Silica enthaltenden Vulkanisaten ist zusätzlich ein Intensitätsverlust des Signals zu erkennen. Zum Vergleich sind beide Füllgrade in Abbildung 62 dargestellt. Das Signal des Vulkanisats mit 6,9 Vol% Kautschuk weist ein höheres Signal auf, als das des mit 11,7 Vol% gefüllten Vulkanisats. Die bei der Oxidation emittierte Strahlung scheint dabei von Füllstoff absorbiert zu werden.

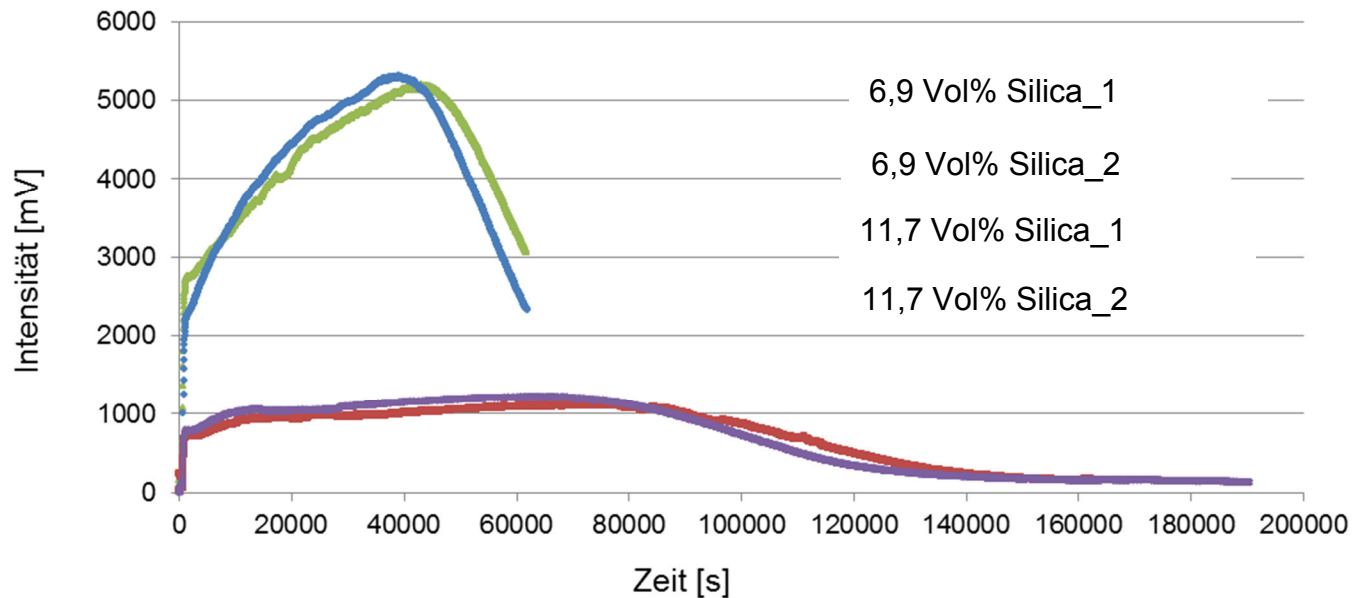


Abbildung 62: CL Messungen von SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica und 11,7 Vol% Silica bei 140 °C im Vergleich

Modellmischungen mit 10,6 Vol% Glas und 11,7 vol% Silica ohne Silan sollen zur weiteren Klärung beitragen. In Abbildung 63 sind die CL-Kurven der verschiedenen Modellvulkanisate dargestellt. Es wurde Glas als nicht reaktiver Füllstoff eingesetzt, um die durch den Füllstoff initiierten Abläufe zu separieren. Die Messkurve zeigt einen scharfen Peak, der die Oxidation der Polymermatrix ohne Absorptionseffekte von Füllstoff zeigt. Die rote Kurve mit etwas weniger Intensität zeigt den Effekt von Silica ohne Silan, hier ist die Intensität gemindert, es ist ein Peak mit vorgelagerter Schulter zu erkennen. Das extrahierte Material zeigt einen ähnlichen Verlauf als das nicht extrahierte Vulkanisat, jedoch ist die Intensität höher.

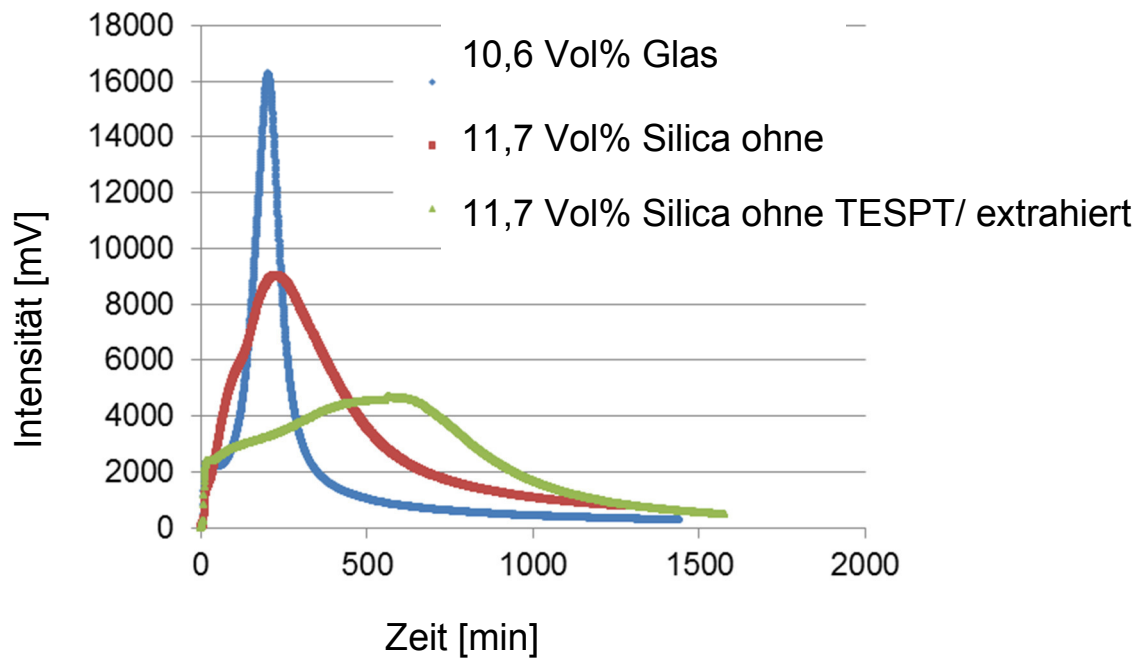


Abbildung 63: Modellmischungen zum Verständnis von CL-Kurven Silica-gefüllter Vulkanisate

Zur Untersuchung der Flüchtigkeit werden Vulkanisatproben von SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica in der CL bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten unter Stickstoff getempert. Die CL-Kurven sind in Abbildung 64 dargestellt. Dabei sind Probengeometrie und Masse annähernd gleich. Im Gegensatz zu den getemperten Proben weist das ungetemperte Vulkanisat eine Schulter auf, die bei den getemperten Proben stark verringert ist. Auffällig ist das zu höheren Zeiten verschobene Maximum der Photonenemission. Eine thermische Vorbelastung ist bei den gewählten Zeiten nicht zu erkennen.

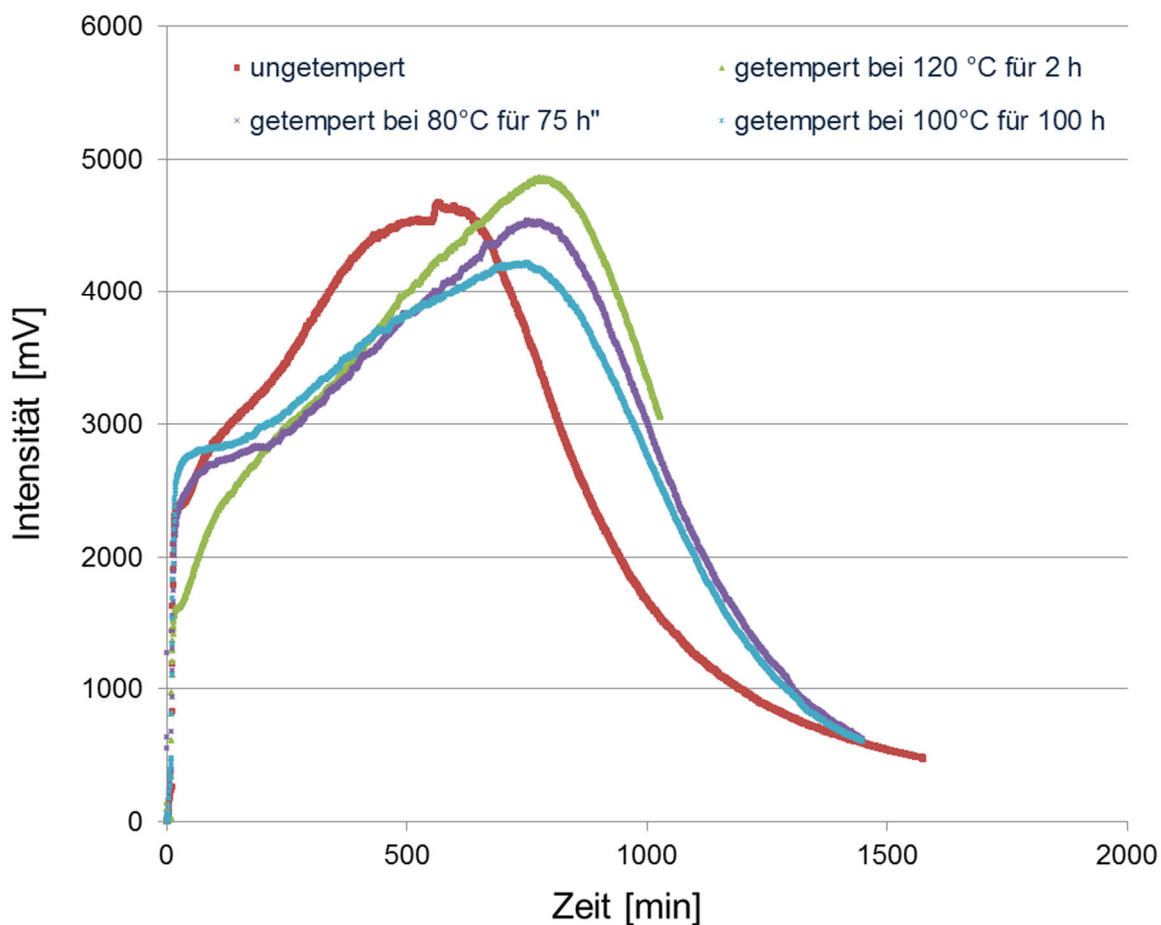


Abbildung 64: Getemperte Proben des Vulkanisats SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica

Niedermolekulare Verbindungen kommen als Verursacher der Schulter in Frage. Diese können sowohl aus dem längeren Mischprozess und den höheren Mischtemperaturen stammen als auch aus den bei der Silanisierung verwendeten Substanzen und ihren Reaktionsprodukten. So können in der Restmischung sowohl Reste vom TESPT als auch Ethanol, welches als Kondensationsprodukt bei der Silanisierung entsteht, trotz des Vulkanisationsprozesses noch im Vulkanisat vertreten sein.

Deshalb wurden Headspace GC-MS Messungen an den mit Silica gefüllten Vulkanisaten an 24 h bei 140 °C gealterten Proben durchgeführt. Deutlich ist in Abbildung 65 der starke Anstieg des Oxidationsproduktes Acetaldehyd aus Ethanol

bei Erhöhung des Füllgrades erkennbar. In Abbildung 66 ist die Verteilung weiterer Emissionen an Hand von GC-MS Daten dargestellt.

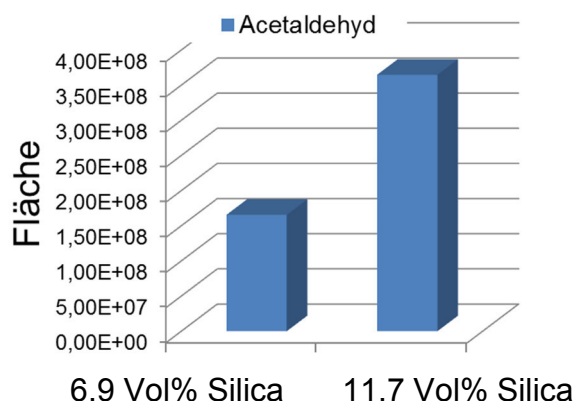


Abbildung 65: Acetaldehydemission aus den Vulkanisaten SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica und SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica, gealtert 24h 140°C im Headspace Probengefäß unter O₂

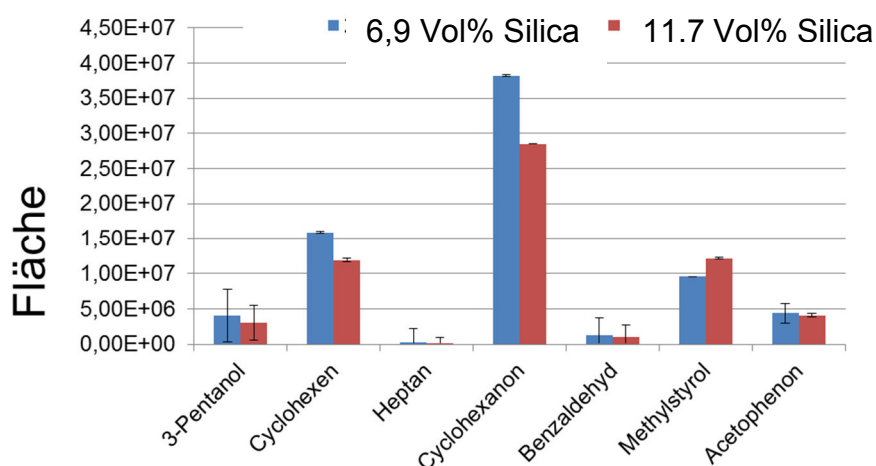


Abbildung 66: Emissionen aus den Vulkanisaten SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica und SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica, gealtert 24h 140°C im Headspace Probengefäß unter O₂

Verwendung von Bandpassfiltern

Werden während chemischer Reaktionen Photonen emittiert, ist die Wellenlänge von der Art der beteiligten Atome abhängig. Verschiedene Reaktionen emittieren Licht bei unterschiedlichen Wellenlängen. Die verwendete CL-Apparatur besitzt kein Spektrometer zur wellenlängenabhängigen Auflösung der registrierten Signale und arbeitet daher unspezifisch. Um sicher zu stellen, dass es sich bei den Signalen in der Chemilumineszenz wirklich um Oxidationsreaktionen unter Beteiligung des o. a. Carbonyl-Triplets handelt, wurden Messungen mit optischen Bandpassfiltern durchgeführt, die den Spektralbereich eingrenzen und damit eine Zuordnung zu ausgewählten Reaktionen erlauben. Es wurden zwei Bandpassfilter benutzt, ihr Durchlässigkeitsmaximum und ihre Halbwertsbreiten sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Eigenschaften der verwendeten Bandpassfilter [91]

Bandpassfilter	Halbwertsbreite	Max. Durchlässigkeitsbereich
ZWL 375	110 nm	320-430 nm
ZWL 440	85 nm	397,5-482,5 nm

Die Filter überschneiden sich in einem kleinen Bereich von 400-430 nm Wellenlänge. Der verwendete Photomultiplier besitzt ein Detektionsmaximum bei ca 400 nm. Oxidationsreaktionen emittieren Licht mit einer Wellenlänge von ca. 450 nm. D. h., bei der Verwendung der Bandpassfilter werden Oxidationsreaktionen detektiert werden, Nebenreaktionen, die außerhalb der Durchlässigkeit der Bandpassfilter liegen, können nicht detektiert werden. Abbildung 55 zeigt die CL-Kurven von SBR-Rohkautschuk unter Benutzung der beiden Bandpassfilter. Auffällig ist die gleiche Form beider Kurven unter gleichzeitig starken Intensitätsverlusten. Beide Filter reduzieren das Signal stark. Dies deutet darauf hin, dass die mittels Filter detektierten Lichtquanten als Folgen von Oxidationsreaktionen entstanden sind. Sie liegen in dem erwarteten Bereich von ca. 420-450 nm.

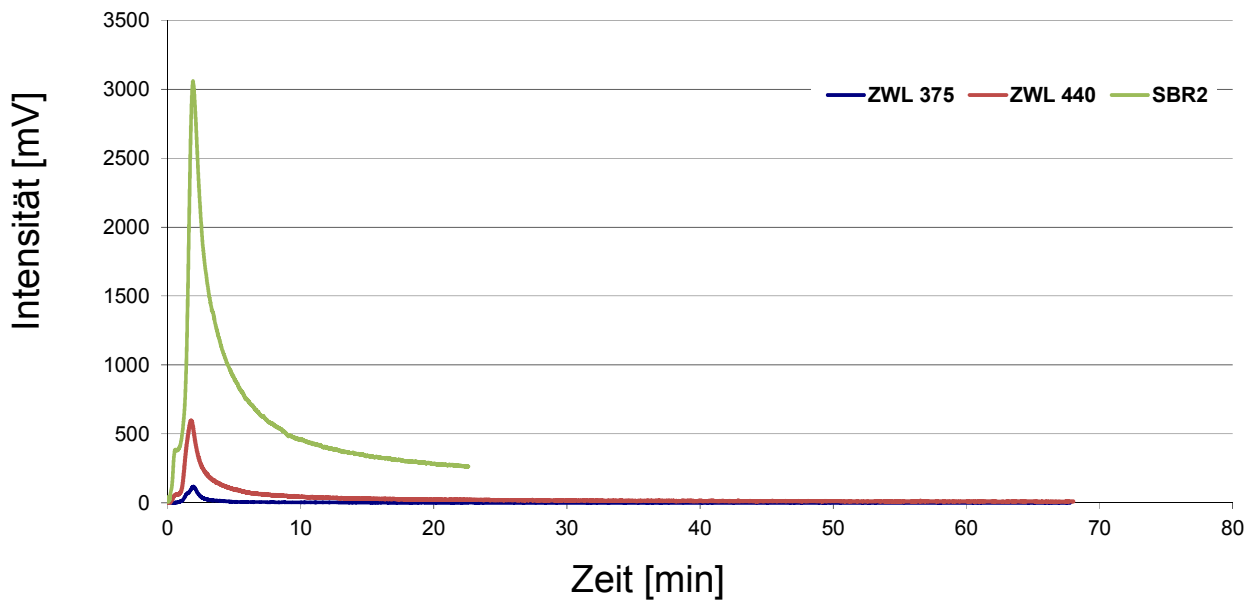


Abbildung 55: CL-Kurven von SBR 2-Rohkautschuk unter Verwendung von zwei Bandpassfiltern bei einer Messtemperatur von 140 °C (analog der vorbehandelten Vulkanisate im Kneteter)

Es wurden anschließend auch Vulkanisate mittels Bandpassfilter untersucht. Dabei wurden Vulkanisate mit hoher Vernetzungsdichte ausgewählt, die entsprechend der Rezeptur eine relativ hohe Konzentration an Vernetzungschemikalien bzw. deren Reaktionsprodukte und Schwefel enthalten. Abbildung 56 zeigt die CL-Kurven von Messungen ohne Bandpassfilter und Messungen mit Bandpassfiltern bei 375 und 440 nm Zentralwellenlänge von SBR 2 Vulkanisaten hoher Vernetzungsdichte.

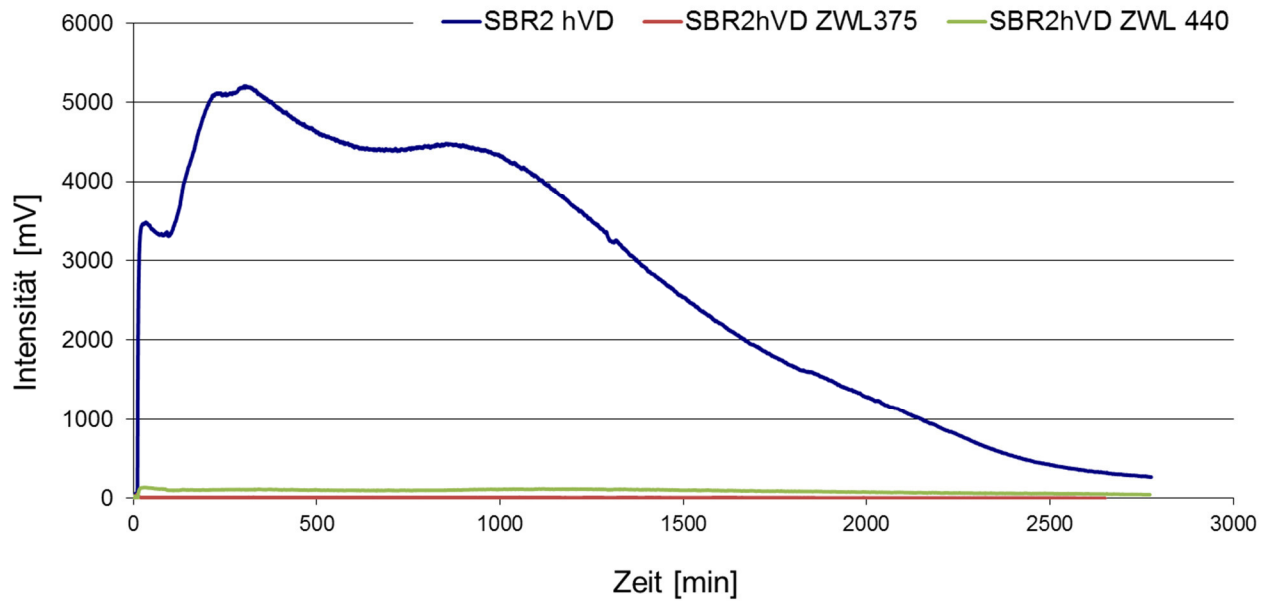


Abbildung 56: CL-Kurven bei 140 °C von Vulkanisaten auf Basis von SBR 2 mit hoher Vernetzungsdichte unter Verwendung von Bandpassfiltern mit max. Durchlässigkeiten bei 375 und 400 nm im Vergleich zu „ohne Filter“

Analog zu den Messungen an Rohkautschuken wird die Intensität der detektierten Lichtquanten stark reduziert. Zum direkten Vergleich der Filtermessungen sind diese vergrößert in Abbildung 57 dargestellt.

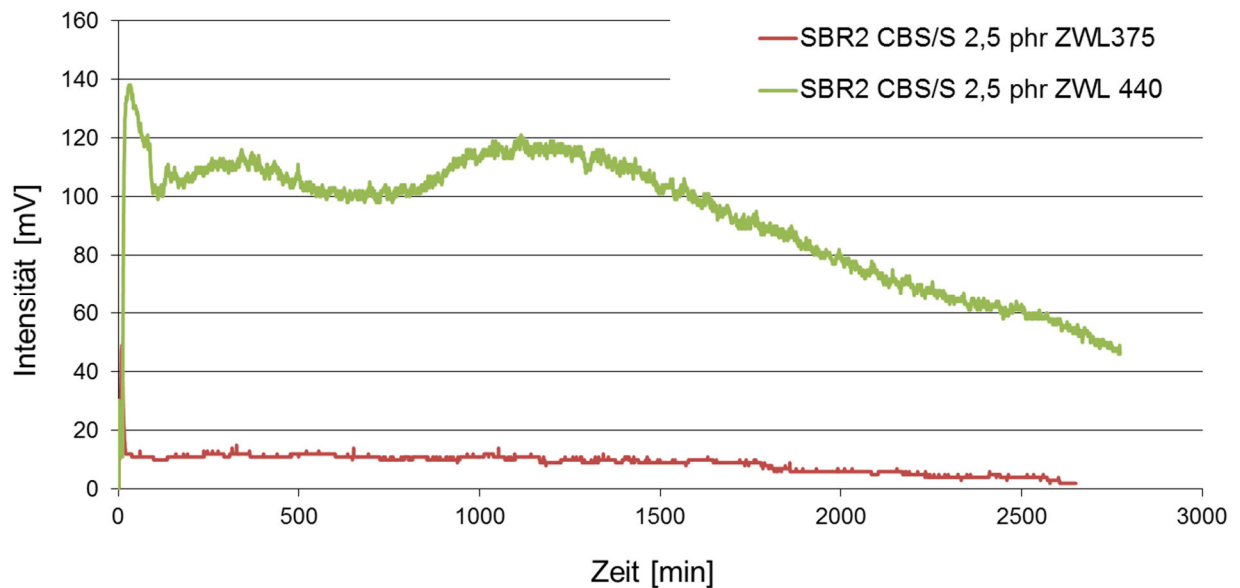


Abbildung 57: CL-Kurven bei 140 °C von Vulkanisaten auf Basis von SBR 2 mit hoher Vernetzungsdichte unter Verwendung von Bandpassfiltern

Die Kurvenform zeigt ebenfalls einen starken Anstieg am Anfang sowie zwei Signale im Verlauf der Oxidation. Diese Messung zeigt, dass die im Spektralbereich der Filter detektierten Intensitäten den Oxidationsreaktionen (ca. 450 nm) zuzuordnen sind. Weiterhin weist der Intensitätsunterschied der Messungen mit dem Filter der Zentralwellenlänge 440 nm und der ohne Filter daraufhin, dass an dem Gesamtsignal auch andere Reaktionen als der Triplett-Übergang des Carbonyls aus der Oxidationsreaktion beteiligt sind.

Chemilumineszenz-Messungen in Kombination mit TGA und IR

Mittels TGA-Messungen wird die Sauerstoffaufnahme der Vulkanisate bestimmt. Dazu wird bei verschiedenen Temperaturen die Sauerstoffaufnahme über die Gewichtszunahme der Probe in einer Sauerstoffatmosphäre als Funktion der Temperatur und Zeit untersucht. In Abbildung 67 ist exemplarisch am Beispiel von SBR 3 1,5 phr CBS/S eine TGA-Messung dargestellt. Am Anfang erfolgt eine Gewichtsabnahme aufgrund des Verlustes niedermolekularer Bestandteile. Anschließend erfolgt eine Gewichtszunahme, die durch das Voranschreiten der Oxidation und der Lösung von Sauerstoff im Material begründet ist.

Aus dem Diagramm 67 geht hervor, dass die Sauerstoffaufnahme stetig bis zu einem Grenzwert erfolgt. Ein Vergleich von TGA-Messung und CL-Messung gleicher Masse, Probengeometrie und Temperatur von SBR 3 1,5 phr CBS/S ist in Abbildung 67 gezeigt. Hier wird sichtbar, dass nach dem Abreagieren der Hydroperoxide noch ein großer Teil Sauerstoff aufgenommen wird.

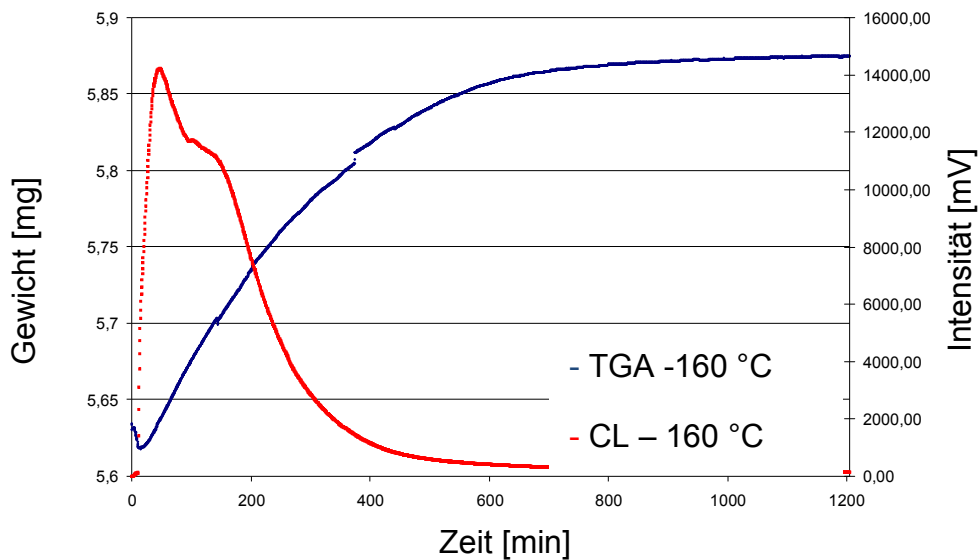


Abbildung 67: TGA gegen CL Messung von SBR 3 1,5 phr CBS/S in Gegenwart von Sauerstoff

In Abbildung 68 sind exemplarisch zwei IR-Spektren als Overlay des SBR 3 2,5 phr CBS/S zum Zeitpunkt 30 min und 390 min bei 140 °C in der Chemilumineszenz gealtert dargestellt. Im Wellenzahlenbereich von 1730 cm^{-1} ist die Zunahme der Carbonylbande als Folge der Oxidation zu sehen.

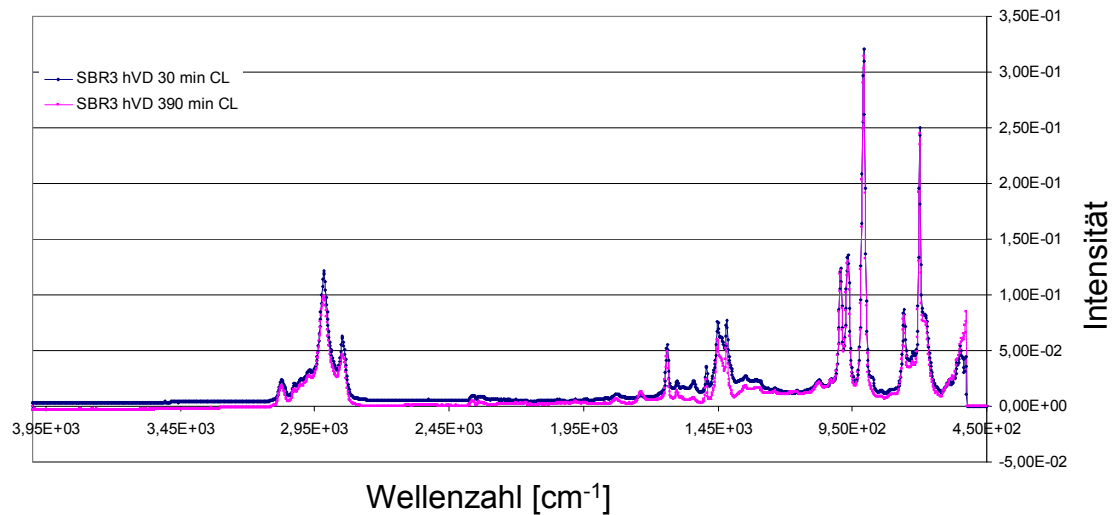


Abbildung 68: Exemplarische IR-Messungen SBR 3 hVD blau 30 min, pink 390 min bei 140°C in der CL gealtert (Carbonyl $\text{C}=\text{O}$ bei 1730 cm^{-1})

Die semiquantitative Auswertung der ATR-FT-IR Spektren über relative Bandenintensitäten ($\text{C}=\text{O}$ -Signal 1730 cm^{-1} im Verhältnis zur CH_2 -Bande bei 2918 cm^{-1}) ist in Abbildung 69 dargestellt. Nach einem hier nicht näher zugeordneten Anfangssignal folgt das Signal des Elastomeren, bei dem der erste Anstieg der nicht einheitlichen Kurve bereits als Materialversagen zu definieren ist.

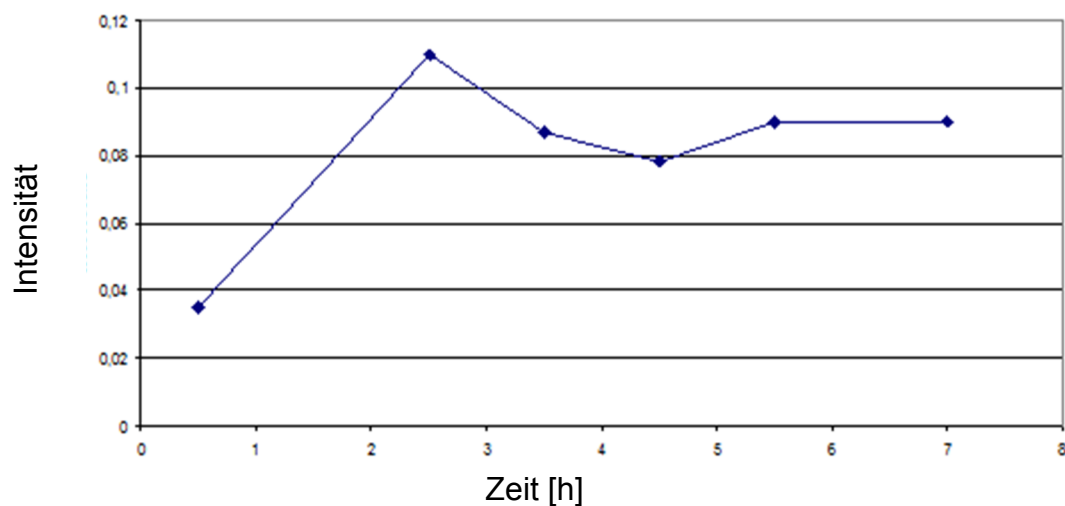


Abbildung 69: Quantitativer Verlauf der Carbonylbildung analog der CL-Kurve am Beispiel des SBR3 2,5 phr CBS/S-Vulkanisats (Carbonylbande 1735 cm^{-1} normiert auf 2916 cm^{-1})

Aus der Zunahme der relativen Carbonyl-Intensität im ATR-FT-IR Spektrum im Bereich des Anstiegs der CL-Kurve ergibt sich, dass für die nachfolgenden Auswertungen unter dem Aspekt des Materialversagens der erste Anstieg des für das Elastomer verantwortlichen Teils der Kurve heranzuziehen ist. Nach dem Plateau bzw. Maximum der CL-Kurve folgt das Abreagieren der während der Oxidation gebildeten Hydroperoxide in einer stark temperaturabhängigen Abklingphase. Nach Forsström et al. wird die Abklingphase auch stark durch die oxidierte Schicht beeinflusst [84], welche den schnellen Intensitätsverlust erklärt. Ein direkter Vergleich von Chemilumineszenz- und ATR-FT-IR-Messungen kann in bestimmten Fällen schwierig sein, weil mittels der ATR-FT-IR-Spektroskopie schon eine geringe Anzahl an Carbonylverbindungen detektiert wird, bei fortschreitender Oxidation jedoch das Spektrum durch Streuung des Strahls und der Drift der Basislinie nicht mehr auswertbar ist [90].

3.3 Quantitative Aspekte der oxidativen Alterung von SBR-Kautschuken

3.3.1 Einfluss der Mikrostruktur

In Kapitel 3.2. wird mittels Chemilumineszenz, NMR-Spektroskopie, Reißdehnung und Härte die Kinetik der oxidativen Alterung an ausgewählten Vulkanisaten untersucht. Dabei wird zwischen der Mikrostruktur des verwendeten SBR-Kautschuks, der Vernetzungsdichte, dem Füllstoffgrad sowie dem Polymertyp im Vergleich mit einem EPDM-Kautschuk, differenziert.

Nach der Diskussion der Methoden werden sie zur Untersuchung verschiedener Effekte der oxidativen Alterung angewendet, um Unterschiede der Vulkanisate bezüglich ihrer Alterungsstabilität festzustellen. Dabei wird zum Einen das Fortschreiten der Oxidation chemisch untersucht und zum Anderen mit physikalischen Prüfungen. Anschließend erfolgt durch die Betrachtung der verschiedenen Aktivierungsenergien bzw. Temperaturabhängigkeiten eine Beschreibung der ablaufenden Vorgänge unter Berücksichtigung des Reaktionsschemas.

3.3.1.1 Chemilumineszenzmessungen

Mittels der Chemilumineszenz werden wie in Kapitel 1.8.1 OIT-Werte bestimmt. Diese Werte dienen als Maß für die thermisch-oxidative Stabilität. Des Weiteren werden die Aktivierungsenergien als Kennwert für die Temperaturabhängigkeit, die über die Steigung der CL-Kurve bei verschiedenen Temperaturen über einen Arrhenius-Plot bestimmt werden, dargestellt.

Für die Oxidationsstabilität der untersuchten SBR-Elastomere mit SBRs unterschiedlicher C=C-Doppelbindungskonzentration in der Hauptkette (1,4-Butadiengehalt) sowie mit ähnlichen Vernetzungsdichten (1,5 phr CBS/S) bei gleicher Konzentration an Vernetzungsmittel wurden OIT-Werte aus den CL-Kurven ermittelt, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

Tabelle 9: OIT-Werte von SBR-Typen unterschiedlicher Mikrostruktur

$T [^{\circ}\text{C}]$	<i>SBR 1 1,5 CBS/S</i>	<i>SBR 2 1,5 CBS/S</i>	<i>SBR 3 1,5 CBS/S</i>
100	2002 ± 7 min	n.a.	n.a.
120	367 ± 7 min	730 ± 60 min	712 ± 31min
130	n.a.	330 ± 10 min	608 ± 44 min
140	80 ± 2 min	170 ± 10 min	159 ± 2 min

n.a. = nicht auswertbar

Zum Vergleich sind die OIT-Werte bei 120 °C in nachfolgender Abbildung 70 dargestellt.

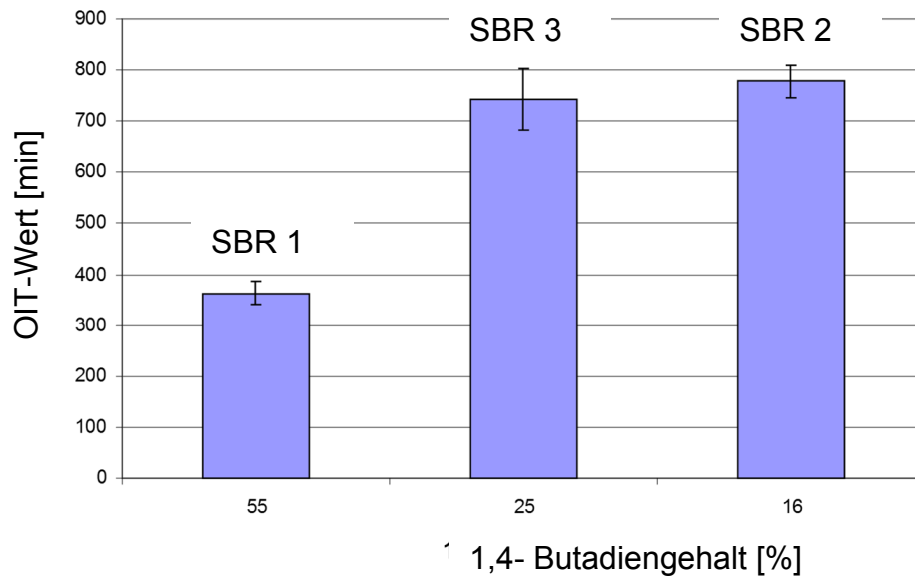


Abbildung 70: Graphische Darstellung von OIT-Werten in Abhängigkeit vom 1,4-Butadiengehalt von SBRs bei Vulkanisaten mittlerer Vernetzungsdichte

Aus den OIT-Werten geht deutlich hervor, dass die Stabilität mit steigendem 1,4-Butadiengehalt sinkt. Kautschuke mit einem hohen Styrol- und Vinylgehalt sind unter Berücksichtigung der theoretischen Ausführung aus Kapitel 1.6 erwartungsgemäß oxidationsstabiler als die mit einem geringeren Gehalt an Seitengruppen.

Die Oxidation erfolgt hauptsächlich in der Hauptkette des Polymers. Hierfür ist, neben der sterischen Hinderung, der mesomere Effekt der C=C-Doppelbindung auf die allylische C-H-Bindung verantwortlich, die ein Radikal in dieser Position stabilisiert und damit die Wasserstoffabstraktion erleichtert. Die nach Arrhenius erhaltenen Aktivierungsenergien als Maß für die Stabilität gegenüber der oxidativen Alterung bestätigen diese Aussagen. In Tabelle 10 sind die ermittelten Aktivierungsenergien dargestellt.

Tabelle 10: Aktivierungsenergien E_A verschiedener SBR-Typen aus CL-Messungen unter Angabe der verwendeten k-Werte

Temperatur [°C]	k (SBR 1 1,5 phr CBS/S)	k (SBR 2 1,5 phr CBS/S)	k (SBR 3 1,5 phr CBS/S)
100	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 2,15 \cdot 10^{-4}$	n.b.	n.b.
120	$1,46 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	n.b.
130	n.b.	$1,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
140	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$
150	n.b.	n.b.	$6,5 \cdot 10^{-3} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	67	157	178

Ein Vergleich der Werte zeigt deutlich den Einfluss des 1,4-Butadiengehalts bzw. des C=C-Doppelbindung-Gehalts in der Hauptkette. Je geringer dieser ist, desto höher wird die Temperaturabhängigkeit der mit der CL betrachteten Reaktion des Oxidationsprozesses.

3.3.1.2 NMR-Relaxationszeit-Messungen

Die Ergebnisse der NMR-Messungen beruhen auf der Messung der Kettenbeweglichkeit, welche durch die Vernetzung (Vulkanisation) sowie durch die alterungsbedingte, zur Versprödung führende Nachvernetzung oder die zur Erweichung führende Kettenspaltung beeinflusst wird. Die NMR-Messungen an im Wärmeschränk bei verschiedenen Temperaturen gealterten SBR-Vulkanisaten gleicher Vernetzungsmittelkonzentration (1,5 phr CBS/S) führen zu einer Abnahme der T_2 -Werte als Funktion der Zeit, wobei dieser Effekt durch die Versteifung der Polymerketten mit zunehmender Temperatur ansteigt und beschleunigt wird. In Abbildung 71 sind die T_2 -Werte normiert dargestellt.

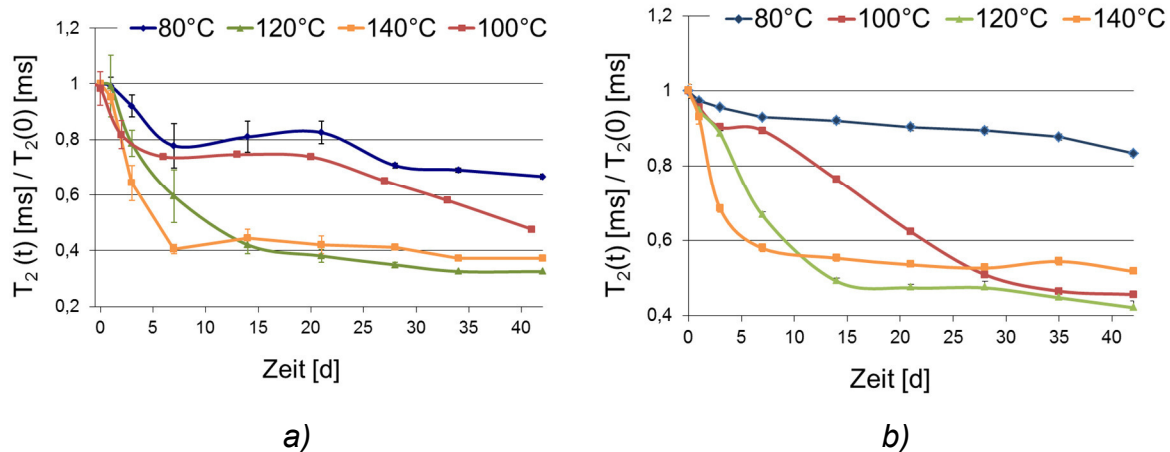


Abbildung 71: Normierte T_2 -Werte der Wärmeschrankalterung in Abhängigkeit des 1,4-Gehalts der SBR-Vulkanisate mittlerer Vernetzungsdichte
a) (SBR 2 1,5 CBS/S , b) SBR 3 1,5 CBS/S)

Bei der Interpretation der Werte ist zu bedenken, dass der T_2 -Wert einen Mittelwert über das gesamte in der NMR-Messung eingesetzte Probenvolumen darstellt und der DLO-Effekt zwar erfasst, aber nicht separiert wird. Bei dem Extremfall 140°C wird die Oberfläche besonders schnell oxidiert, der Kern bleibt durch die Behinderung der Sauerstoffdiffusion weitestgehend in seinen Eigenschaften erhalten, unterliegt jedoch einer thermischen Alterung. Im folgenden Abschnitt ‚Indentormessungen‘ wird dies bestätigt. Die Dicke dieser Schicht geht dabei entscheidend in den T_2 -Wert mit ein. Bei 140 °C ergibt sich aufgrund der offensichtlich sehr schnellen Oxidationsreaktion eine starke Hemmung der Sauerstoffdiffusion, so dass der wenig oder nicht oxidierte Anteil vergleichsweise größer ist. Dies ist der Grund für den geringeren T_2 -Wert bei 42 Tagen von Proben, die bei 140 °C im Gegensatz zu 120 °C gealtert sind.

3.3.1.3 Indentormessungen

Abbildung 72 zeigt Indentormessungen am Vulkanisat SBR 2 1,5 CBS/S bei 120°C und 140 °C nach 42 Tagen. Als Maß für die abnehmende Steifigkeit wird hier die höhere Eindringtiefe im Gegensatz zum ungealterten Material benutzt. Die Steifigkeit nimmt wie erwartet zur Mitte der Probe hin ab. Die bei 140 °C gealterte Probe weist, wie erwartet, eine geringere Steifigkeit auf, als die bei 120 °C gealterte Probe. Auch

zeigt sich wiederholt der Effekt des höheren C=C-Gehalts im Fall des SBR 2-Vulkanisats. Bezüglich der Strukturabhängigkeit der Alterungsprozesse bestätigen die NMR-Messungen die Messungen der CL.

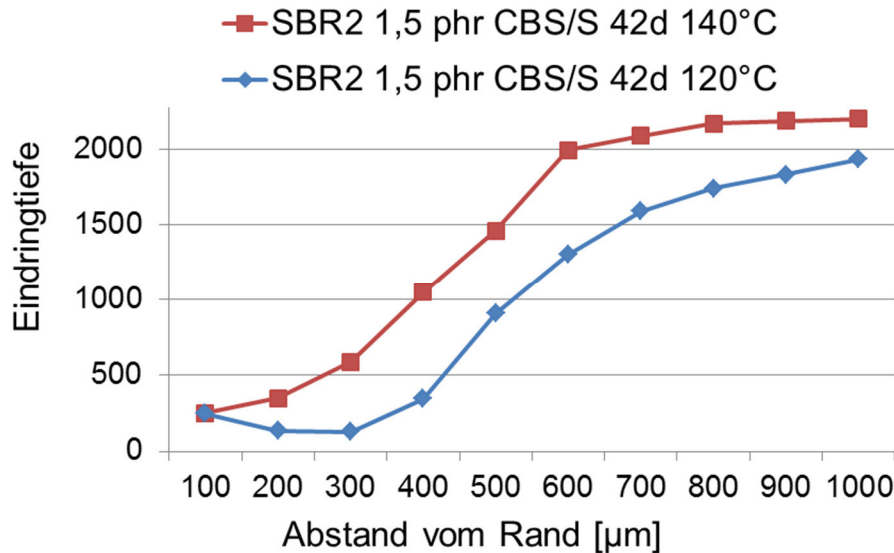


Abbildung 72: Indentormessungen am Vulkanisat SBR 2 1,5 CBS/S nach 42 d bei 120 °C und 140 °C

3.3.1.4 TGA-Messungen zur Sauerstoffaufnahme

Die Sauerstoffaufnahme ist stark abhängig vom 1,4-Butadiengehalt der Kautschuke. Die Sauerstoffaufnahme ist beim Vulkanisat auf Basis von SBR 1 (55% 1,4-Butadien) fast doppelt so groß wie bei den anderen beiden Kautschuken (SBR 2 16%, SBR 3 25% 1,4-Butadien). Dies passt zu den anderen Analyseergebnissen, die ebenfalls eine starke Abhängigkeit des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens vom Kautschuktyp bestätigen, wie in Abbildung 73 und in Tabelle 11 gezeigt ist. Es wird ein Plateau erreicht, was als meta-stabiles Plateau beschrieben wird, welches durch Oxidation der Polybutadieneinheiten erklärt wird [92]. Dabei ist keine Separierung der verschiedenen, im SBR enthaltenen Strukturelemente zu erkennen.

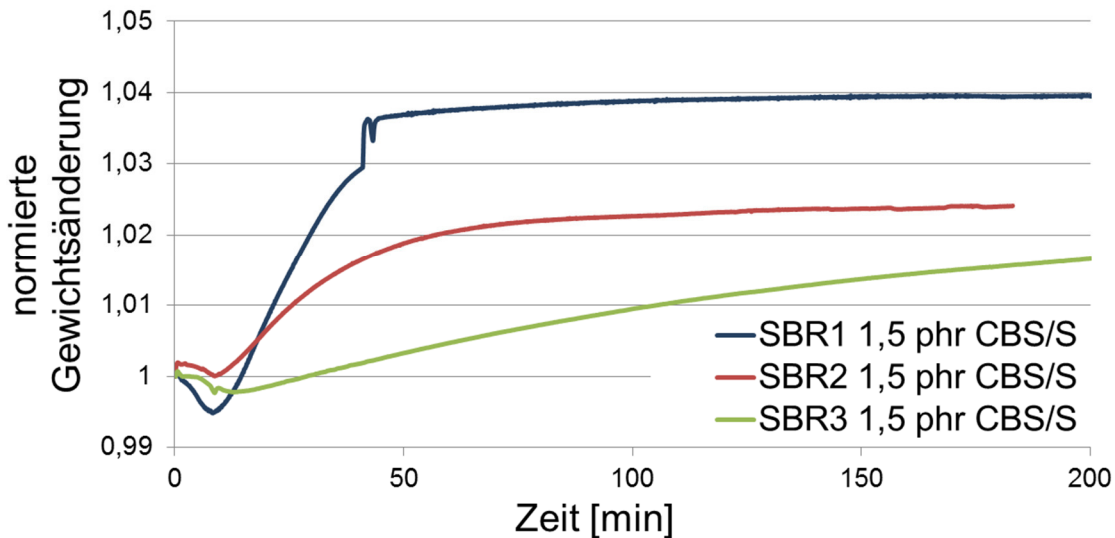


Abbildung 73: Sauerstoffaufnahme mittels TGA-Messung von Vulkanisaten auf Basis verschiedener SBR-Typen

Tabelle 11: Δ -Sauerstoffaufnahme von Vulkanisaten bei 180 °C bei 200 min bezogen auf den Anfangswert

	SBR 1 1,5 CBS/S	SBR 2 1,5 CBS/S	SBR 3 1,5 CBS/S
Δ -Sauerstoffaufnahme [%]	$4,0 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0$

3.3.1.5 Physikalische Messungen von Härte und Reißdehnung zum Einfluss der Polymerstruktur

Die Shore A Härte steigt für die drei untersuchten SBR-Vulkanisate SBR 1, SBR 2 und SBR 3 mit gleicher Konzentration an Vernetzungsmittel (1,5 CBS/S) mit zunehmender Alterungszeit nach Lagerung im Wärmeschränk an und erreicht bei allen Proben ein ähnliches Endniveau. In Abbildung 74 sind die Shore A Härtemessungen normiert dargestellt. Die Anfangswerte (Tabelle 12) werden von dem verwendeten Kautschuk signifikant beeinflusst. Je höher der 1,4-Butadiengehalt des Kautschuks, desto härter ist das Vulkanisat.

Tabelle 12: Härte Shore A der ungealterten Vulkanisate

	SBR 1 1,5 CBS/S	SBR 2 1,5 CBS/S	SBR 3 1,5 CBS/S
Härte Shore A	48,7 ± 0,7	45,8 ± 0,2	40,6 ± 0,2

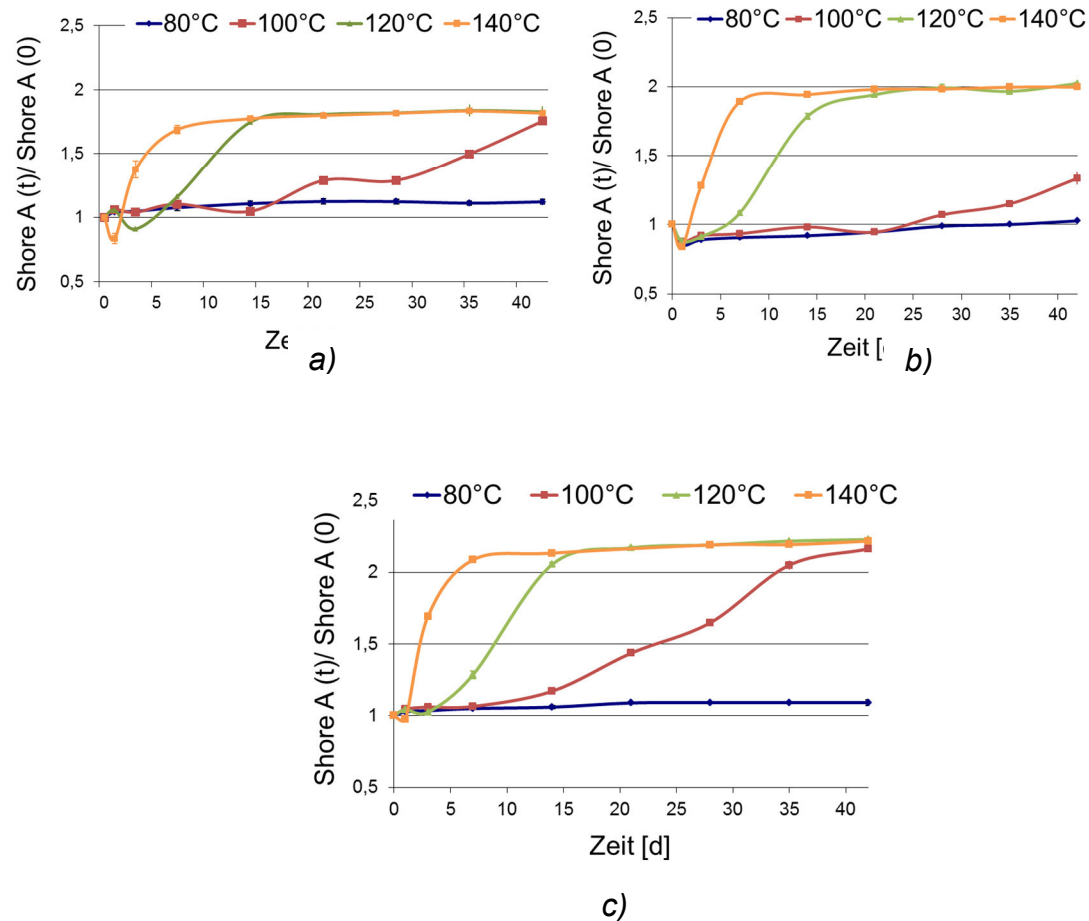


Abbildung 74: Normierte Shore A Härte in Funktion der Alterungsdauer und Temperatur, a) SBR 1 1,5 phr CBS/S, b) SBR 2 1,5 phr CBS/S, c) SBR 3 1,5 phr CBS/S

Durch die Normierung lässt der erreichte Endwert eine Aussage über das Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Mikrostruktur zu. Der Differenzwert macht dies außerdem besonders anschaulich. Die Differenzwerte sind für die einzelnen Vulkanisattypen (Anfangswert, Wert nach 42 Tagen bei 120 °C) in nachfolgender Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Differenzwerte der Härte nach 42 Tagen Alterung bei 120 °C für die in Abhängigkeit der Mikrostruktur eingesetzten SBRs

	SBR1 1,5 CBS/S	SBR2 1,5 CBS/S	SBR3 1,5 CBS/S
Δ -Härte bei 120 °C (0 d/ 42 d)	40,4 ± 0,7	46,9 ± 0,46	49,8 ± 0,5

Das Ergebnis der Härtemessung wird von den Eigenschaften der Oberfläche dominiert, der innenliegende Teil wird dagegen weniger berücksichtigt. Damit ergibt sich in den Betrachtungen der Härteveränderungen eine gewisse Unschärfe aufgrund des DLO-Effektes, ähnlich wie bei den NMR-Messungen. Die Differenzen verhalten sich makroskopisch gesehen in entgegengesetztem Trend zu den NMR-Messungen, sofern man den 1,4-Butadiengehalt berücksichtigt.

Die Betrachtung der aus dem Zugversuch zu verschiedenen Zeiten der Alterung ermittelten Werte der Reißdehnungen für die Vulkanisate unter Variation der Polymerstruktur führt zu den normierten Verläufen in Abbildung 7

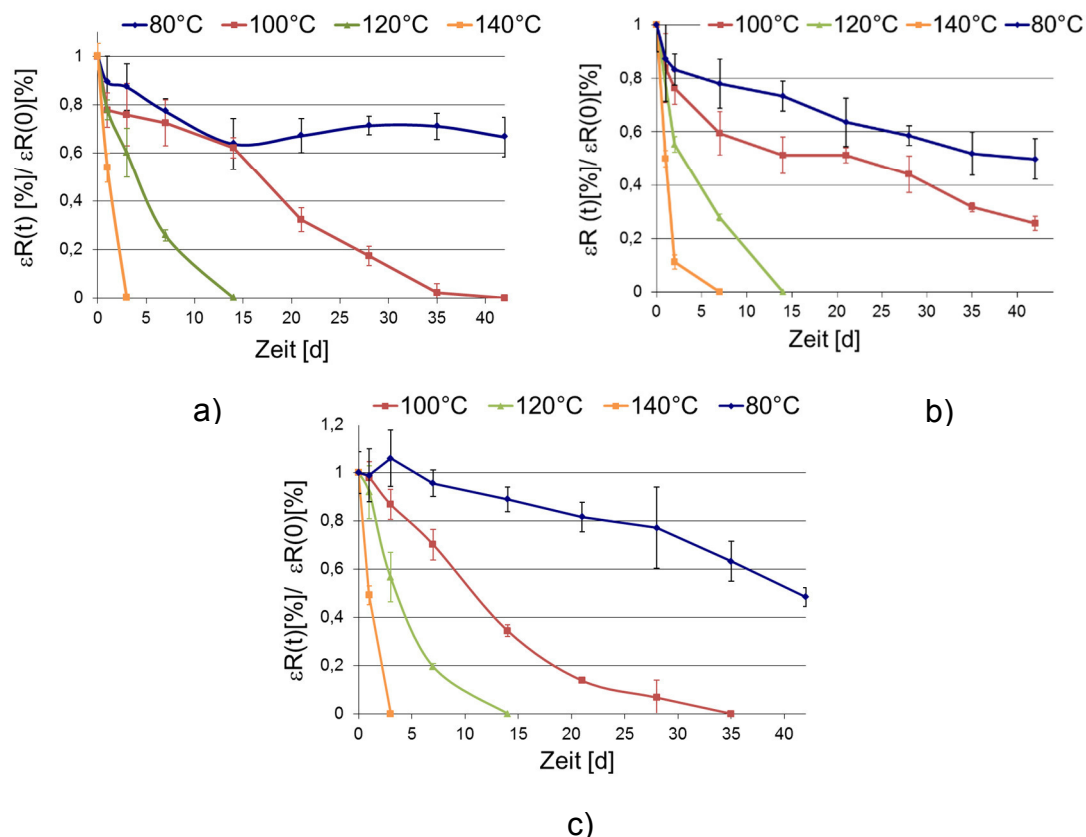


Abbildung 75: Normierte Werte der Reißdehnung in Abhängigkeit der SBR-Mikrostruktur, a) SBR 1 1,5 phr CBS/S, b) SBR 2 1,5 phr CBS/S, c) SBR 3 1,5 phr CBS/S

Die Änderung der Reißdehnung bei Alterung bei 100 und 120 °C hängt nur leicht von der Mikrostruktur des verwendeten Kautschuks ab. Betrachtet man die Anfangswerte in Differenz zu den Endwerten bzw. zu Werten bei definierten Lagerzeiten, so ergibt sich tendenziell wiederum der stabilisierende Einfluss des geringeren 1,4-Butadiengehalts.

3.3.2 Einfluss der Vernetzungsdichte

3.3.2.1 Chemilumineszenz

Die OIT-Werte unterschiedlicher Vernetzungsdichten werden zunächst am Beispiel des SBR 2 untersucht. In nachfolgender Abbildung sind sie repräsentativ für die SBR 2-Vulkanisate bei 130 °C sowie im Detail für mehrere Temperaturen in der zugehörigen Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: OIT-Werte verschiedener Vernetzungsdichten

<i>T [°C]</i>	<i>SBR 2 0,5 CBS/S</i>	<i>SBR 2 1,5 CBS/S</i>	<i>SBR 2 2,5 CBS/S</i>
<i>130</i>	435 ± 10 min	330 ± 10 min	384 ± 5 min
<i>140</i>	247 ± 22 min	170 ± 10 min	222 ± 32 min
<i>160</i>	50 ± 0 min	-	51 ± 2 min

Bei den OIT-Werten unterschiedlicher Vernetzungsdichte ist kein großer Einfluss auf die Oxidationsstabilität erkennbar. Das Vulkanisat mittlerer Vernetzungsdichte ist scheinbar weniger stabil. Die Messungen besitzen zum Teil Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen. D. h., es ist kein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit der gewählten Vernetzungsdichte festzustellen (Abbildung 76).

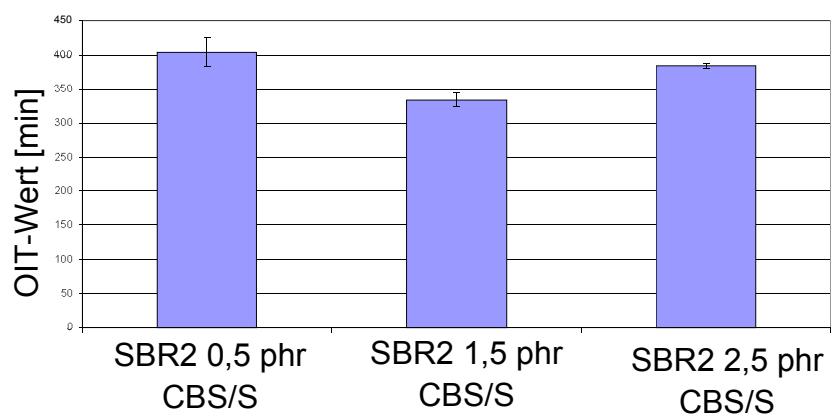


Abbildung 76: OIT-Werte bei 130 °C für SBR 2-Vulkanisate und drei Vernetzungsdichten

Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei den Aktivierungsenergien ab (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15: Aktivierungsenergien von SBR 2-Vulkanisaten mit Variation der Vernetzungsdichte aus CL-Daten unter Angabe der verwendeten *k*-Werte

Temperatur [°C]	k (SBR 2 0,5 phr CBS/S)	k (SBR 2 1,5 phrCBS/S)	k (SBR 2 2,5 phr CBS/S)
120	n.b.	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	n.b.
130	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 3,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6} \pm 9,7 \cdot 10^{-5}$
140	$3,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4} \pm 5,7 \cdot 10^{-5}$
150	$1,7 \cdot 10^{-3} \pm 4,1 \cdot 10^{-5}$	n.b.	n.b.
160	$3,0 \cdot 10^{-3} \pm 9,9 \cdot 10^{-5}$	n.b.	$3,3 \cdot 10^{-3} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	135	157	191

Unter Berücksichtigung der OIT-Messwerte in Abhängigkeit der Polymerstrukturen ist festzustellen, dass die Stabilität hauptsächlich abhängig von der Mikrostruktur des SBR-Kautschuks ist und weniger von der Vernetzungsdichte. Die Verteilung der Netzbrücken übt einen geringeren Effekt aus als die ursprünglich vorhandene Anzahl an Doppelbindungen.

3.3.2.2 NMR-Relaxationszeitmessungen unter Variation der Vernetzungsdichte

Beim Vergleich der normierten T_2 -Werte verschiedener Vernetzungsdichten als Funktion der Zeit und Temperatur am Beispiel der Systeme SBR 2 1,5 CBS/S und SBR 2 2,5 CBS/S fällt auf, dass sich die Anfangs- und Endwerte stark unterscheiden (Tabelle 16).

Tabelle 16: ΔT_2 -Werte (0 d, 42 d, 120 °C)

	SBR 2 phr 0,5 CBS/S	SBR 2 1,5 phr CBS/S	SBR 2 2,5 phr CBS/S
ΔT_2 -Werte	0,64	0,86	0,56

Der Verlauf der Temperaturen ist jedoch ähnlich: bei 120 und 140°C ist sofort eine starke Abnahme des T_2 -Wertes zu beobachten. Bei 80° und 100°C gibt es einen flacheren Verlauf (Abbildung 77).

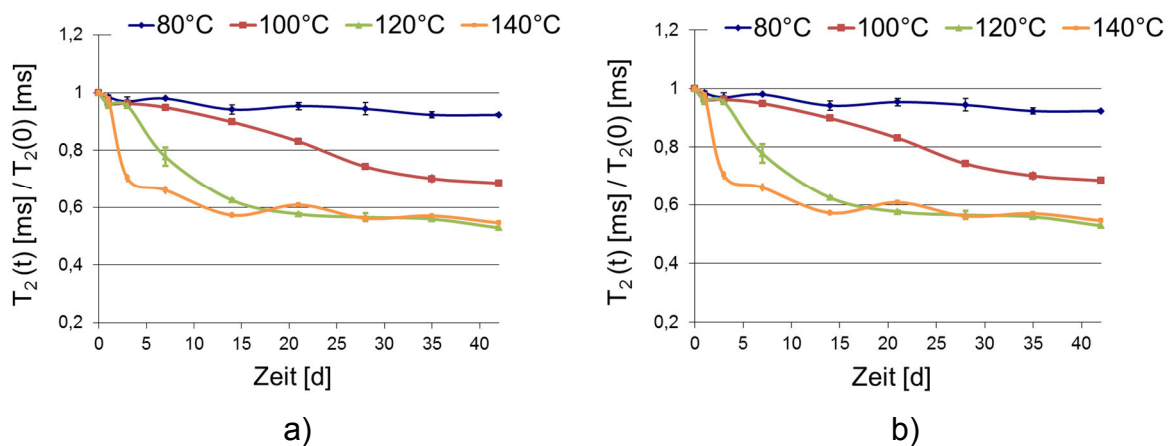


Abbildung 77: T_2 -Werte unterschiedlicher Vernetzungsdichte a) 0,5 phr CBS/S, b) 2,5 phr CBS/S

Der T_2 -Wert ist als Summenwert über die Probe unter Vernachlässigung des DLO-Effektes wertvoll. Zudem ist eine gute Korrelation zu physikalischen Daten zu beobachten wie das Beispiel der Reißdehnung zeigt.

3.3.2.3 TGA- Messungen zur Sauerstoffaufnahme

In der folgenden Abbildung 78 sind die Werte der Sauerstoffaufnahme der TGA-Messungen unter Sauerstoff dargestellt.

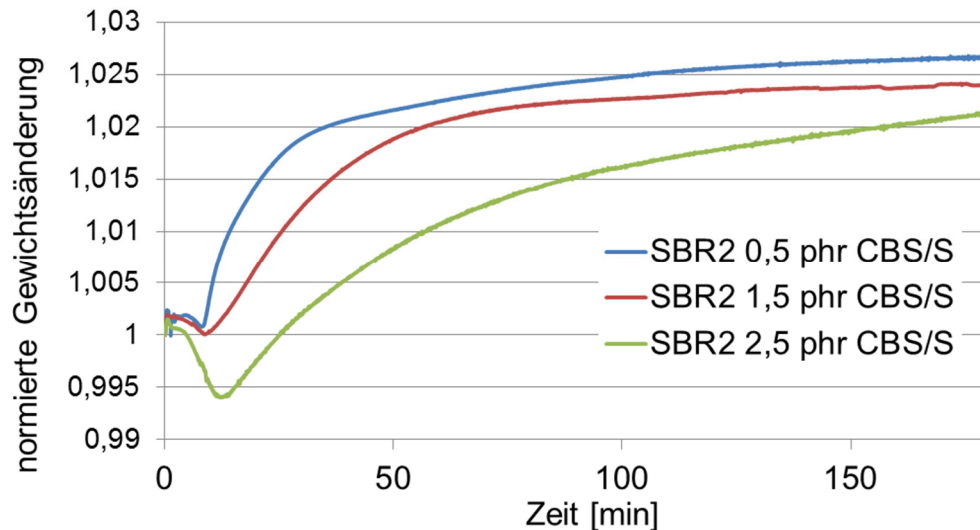


Abbildung 78: Sauerstoffaufnahme mittels TGA-Messung von SBR 2-Vulkanisaten unterschiedlicher Vernetzungsdichte

Tabelle 17: Δ -Sauerstoffaufnahme von Vulkanisaten bei 180 °C bei 200 min (bezogen auf das Anfangsgewicht)

	SBR 2 0,5 phr CBS/S	SBR 2 1,5 phr CBS/S	SBR 2 2,5 phr CBS/S
Sauerstoffaufnahme [%]	2,7	2,4±0,03	2,2

Die durch TGA-Messungen erhaltenen Werte für die Sauerstoffaufnahme zeigen einen leichten Trend zur höheren oxidativen Beständigkeit von hoch vernetzten Vulkanisaten. Dennoch ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei der Variation des Polymertyps. Die Kurvenverläufe sind in Abbildung 78, die Werte in Tabelle 17 dargestellt.

3.3.2.4 Physikalische Messungen zum Einfluss der Vernetzungsdichte

Eine Abhängigkeit von der Alterungstemperatur ist bei niedrigen Temperaturen nicht festzustellen. Beim niedrig vernetzten Vulkanisat ist bei 80 °C fast keine Zunahme der Härte zu erkennen, bei 100 °C, 120 °C und 140 °C zeigt die Härtezunahme einen ähnlichen Verlauf, erfolgt jedoch zeitversetzt. Bei dem Vulkanisat mit höherer Vernetzungsdichte gibt es ein ähnliches Bild, bei den Alterungstemperaturen 80 °C und 100 °C ist allerdings keine oder eine vergleichsweise geringe Zunahme der Härte zu beobachten, wohingegen bei 120 °C und 140 °C wie auch bei der geringeren Vernetzungsdichte eine starke Verhärtung messbar wird (Abbildung 79).

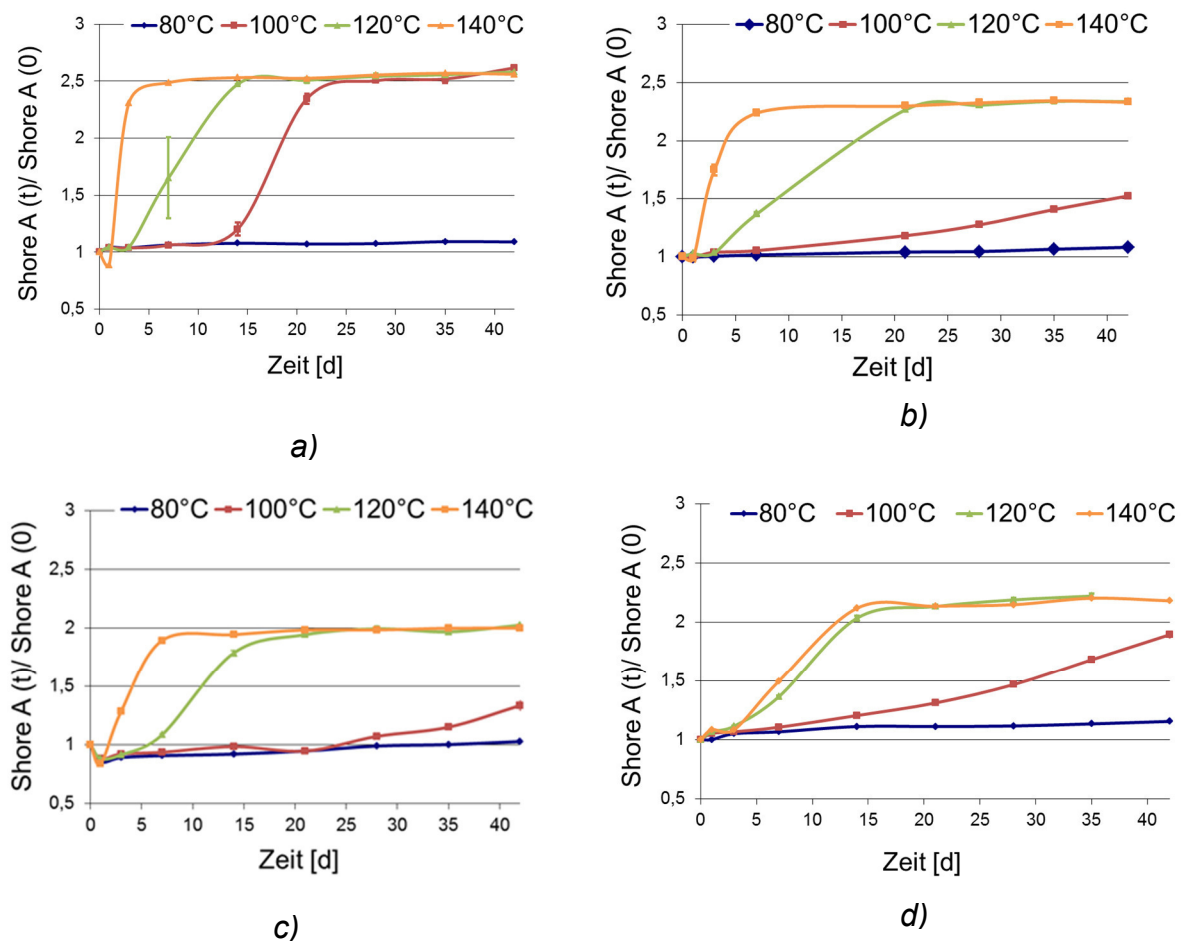


Abbildung 79: Normierte Werte der Härte Shore A in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von Vulkanisaten auf Basis von SBR 2, a) SBR 2 0,5 phr CBS/S, b) SBR 2 1,0 phr CBS/S, c) SBR 2 1,5 phr CBS/S, d) SBR 2 2,5 phr CBS/S

Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der normierten Reißdehnung ab. Auch hier kommt es beim niedrig vernetzten Material ab 100 °C Alterungstemperatur zu einer zeitversetzten, schnellen Abnahme der Reißdehnung, beim hoch vernetzten findet bei 80 °C und 100 °C eine vergleichsweise geringe und stetige Abnahme statt (Abbildung 80).

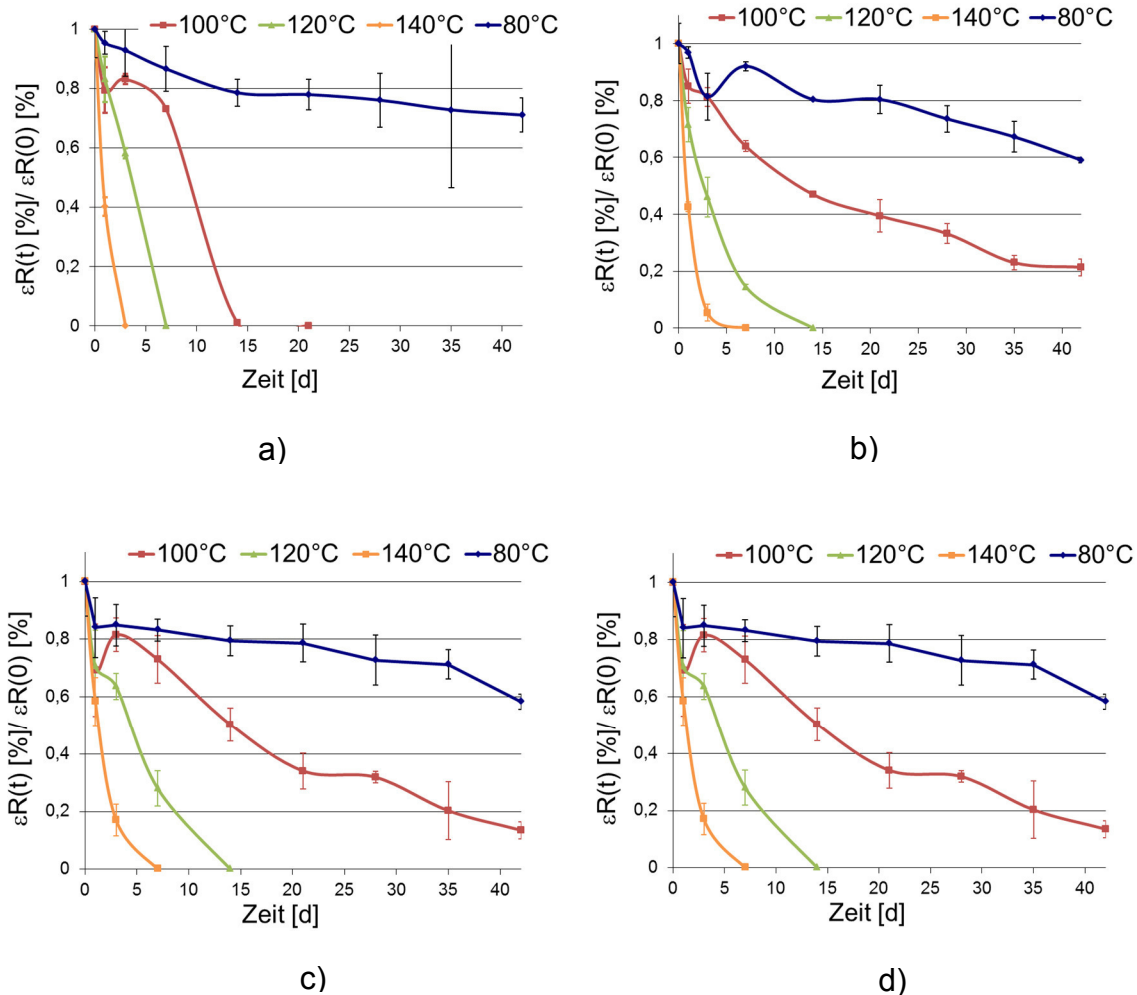


Abbildung 80: Normierte Werte der Reißdehnung in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von Vulkanisaten auf Basis von SBR 2, a) SBR 2 0,5 phr CBS/S, b) SBR 2 1,0 phr CBS/S, c) SBR 2 1,5 phr CBS/S, d) SBR 2 2,5 phr CBS/S

Bei niedrigeren Temperaturen ist die Abnahme der Reißdehnung im Fall der hohen Vernetzungsdichte vergleichsweise, wie auch bei der Änderung der Härte, deutlich **geringer**. Insgesamt wirkt sich die höhere Vernetzungsdichte bei niedrigeren Temperaturen stabilisierend aus.

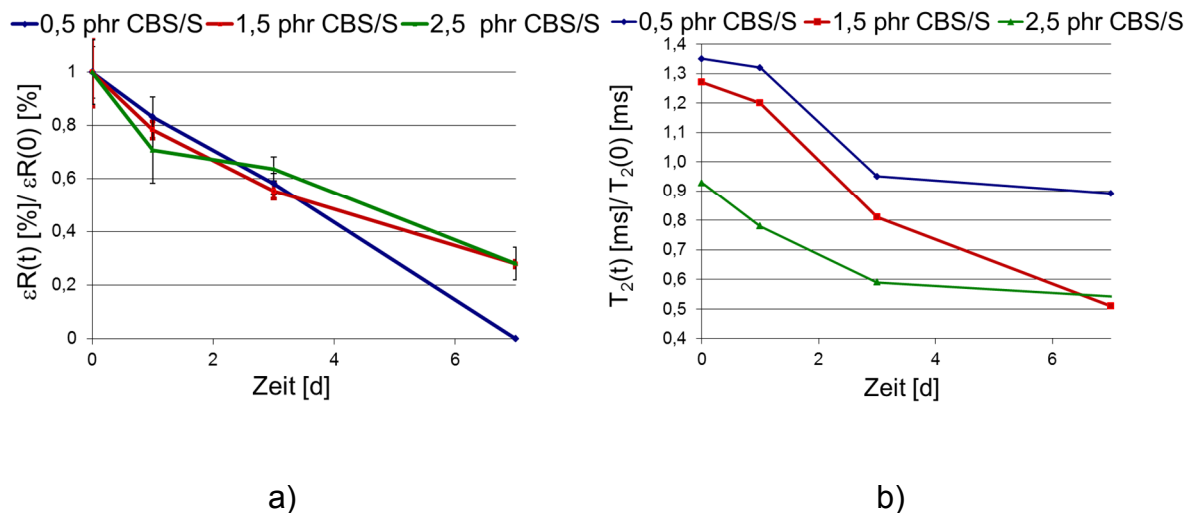


Abbildung 81: a) Normierte Reißdehnung und b) normierte T_2 -Werte unterschiedlicher Vernetzungsdichten von SBR 2 Vulkanisaten während der Alterung bei 140 °C

Der Vergleich der Diagramme in Abbildung 81 zeigt, dass bei beiden Methoden Ähnlichkeiten der mittel und hoch vernetzten Kautschuke sichtbar werden, obwohl unterschiedliche Analysemethoden benutzt wurden. Die Ähnlichkeiten der mittel und hochvernetzten Vulkanisate sind auch bei den unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten, wie Abbildung 82 zeigt.

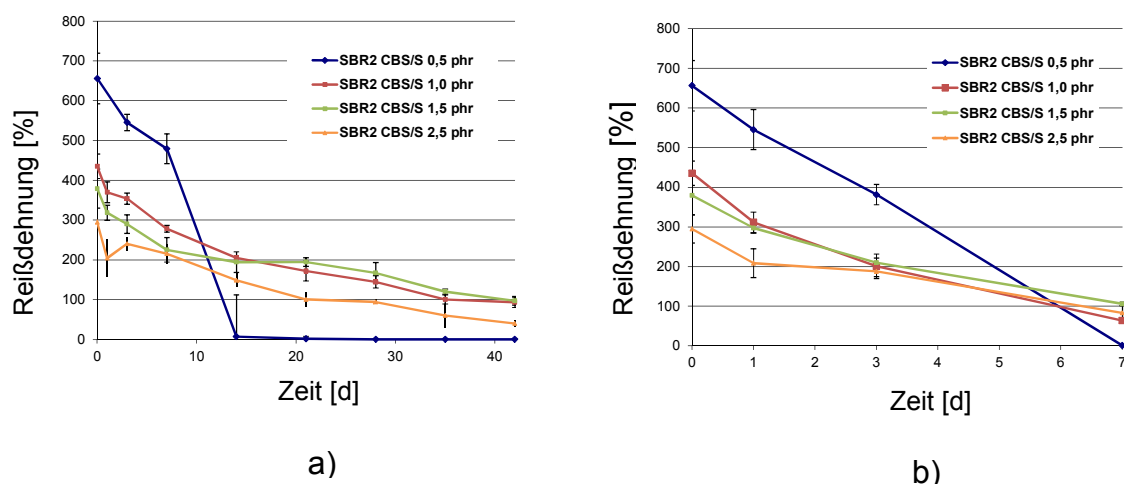


Abbildung 82: Reißdehnung des Vulkanisats SBR 2 1phr CBS/S bei a) 100°C und b) 120°C

Zur Feststellung, ob ein Schwellenwert existiert, bei dem sich die Reißdehnung stark ändert, wurde eine Zusatzmischung mit 1 phr CBS/S System hergestellt. Die Verläufe bestätigen die Vermutung, dass die Vernetzungsdichte in einem bestimmten Rahmen kaum einen Einfluss auf die Alterung hat. Unterhalb dieses Schwellenwerts verändern sich die erhaltenen Graphen. Die Verteilung der Schwefelbrücken könnte sich in diesem Fall gravierend von den anderen unterscheiden.

3.3.3 Einfluss des Polymertyps

3.3.3.1 Chemilumineszenzmessungen

Zum Vergleich von verschiedenen Polymertypen wurden Vulkanisate auf Basis von SBR 2 und eines EPDM-Kautschuks untersucht. Auffällig ist der große Unterschied der OIT-Werte beider Vulkanisate. Der OIT-Wert des SBR Vulkanisats mittlerer Vernetzungsdichte ist mit ca. 3 h viel geringer als der OIT-Wert des EPDM Vulkanisats mit ca. 129 h. Die Mikrostruktur beider Kautschuke unterscheidet sich sehr stark voneinander. Dies wirkt sich auch auf die Vernetzung aus. In folgender Abbildung 83 wird die Vernetzungsmittelkonzentration genannt. Die höhere Stabilität kann auf die im EPDM nicht vorhandenen Doppelbindungen in der Hauptkette zurückgeführt werden.

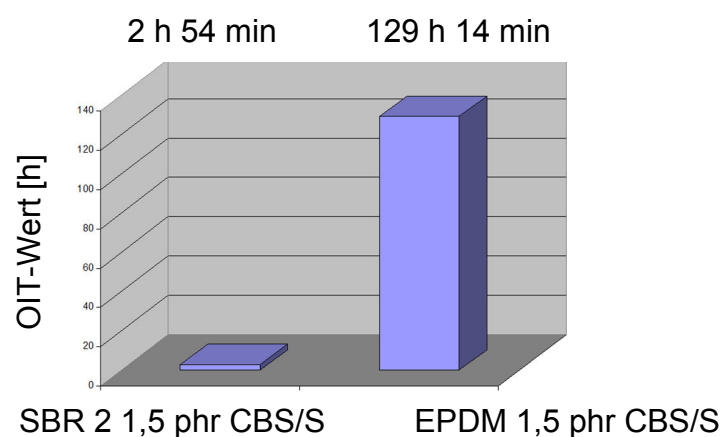


Abbildung 83: OIT-Werte von SBR 2 1,5 phr CBS/S und EPDM 1,5 phr CBS/ 140°C

3.2.3.2

Physikalische Messungen zum Einfluss des Polymertyps

Die starke Oxidationsbeständigkeit von EPDM gegenüber dem SBR 2-Kautschuk lässt sich auch anhand der Härte Shore A in Abbildung 84 und der Reißdehnung in Abbildung 85 verdeutlichen.

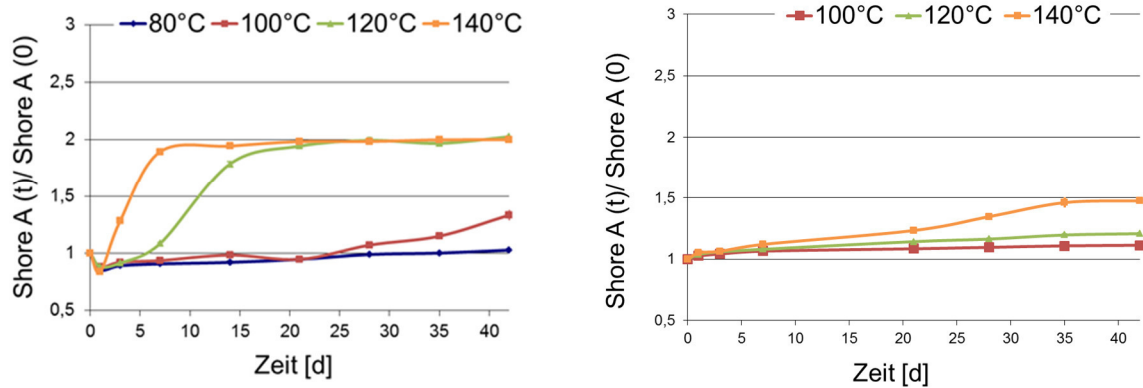


Abbildung 84: Härte Shore A von a) SBR 2 1,5 phr CBS/S und b) EPDM 1,5 phr CBS/S bei verschiedenen Temperaturen

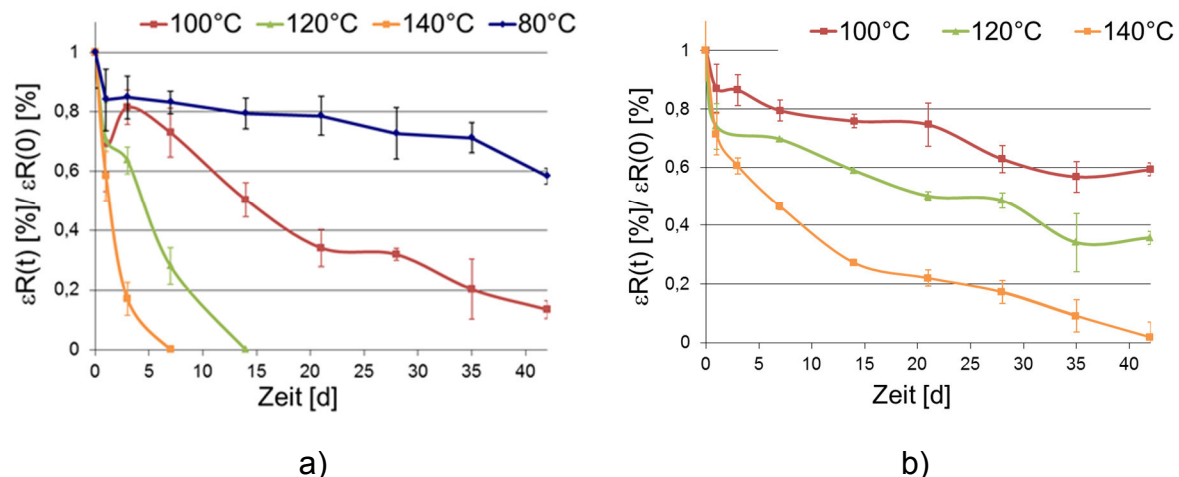


Abbildung 85: Reißdehnung von a) SBR 2 1,5 phr CBS/S und b) EPDM 1,5 phr CBS/S bei verschiedenen Temperaturen

Der Abfall ist bei gleichen Temperaturen sehr unterschiedlich. Auch bei der Reißdehnung zeigt sich die starke Beständigkeit des EPDM-Vulkanisats gegenüber

dem SBR-Kautschuk. Ein wie bei Nevshupa et al. beschriebener Effekt, dass bei der Nachvernetzung von EPDM, sich die Oxidation bei höheren Temperaturen verlangsamt, kann hier nicht beobachtet oder zumindest nicht separiert werden [93].

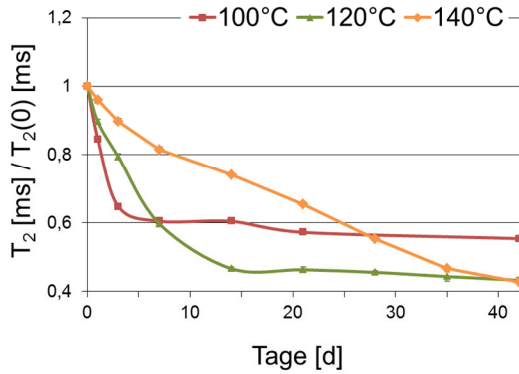
3.3.4 Einfluss von Füllstoffen

3.3.4.1 *Chemilumineszenzmessungen*

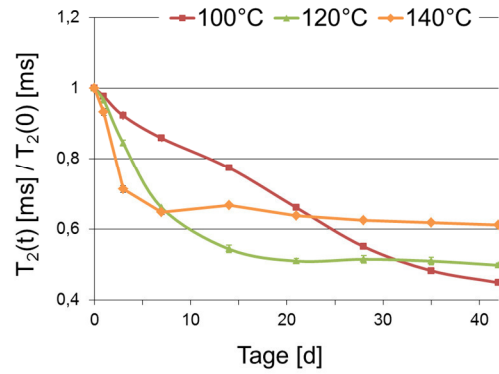
Vergleichbare Chemilumineszenzmessungen zur Bestimmung des OIT-Werts und der Aktivierungsenergie können nicht durchgeführt werden, da das Chemilumineszenzsignal einen sofortigen steilen Anstieg zeigt, der den flüchtigen Oxidationsprodukten aus den Silanisierungsreagenzien zugeordnet werden kann. Mittels GC-MS können signifikante Mengen an Acetaldehyd nachgewiesen werden. Nach ausreichendem Tempern der Proben zur Entfernung des aus Ethanol entstandenen Acetaldehyds ist eine Vergleichbarkeit der Proben nicht mehr ausreichend gewährleistet. Dies wurde ausführlich in Kapitel 3.2.1 behandelt.

3.3.4.2 *NMR-Relaxationszeitmessungen unter Variation von Füllstoffen*

Wie in den vorangegangenen normierten NMR-Darstellungen, erfolgt bei den gefüllten Vulkanisaten bei 120 °C und 140 °C ein schneller Abfall, der einen ähnlichen Grenzwert erreicht, wie in Abbildung 86 dargestellt ist. Die höheren T_2 -Werte vor der Alterung sind durch die Verstärkung des Füllstoffs bedingt. Dieses lässt sich auch bei den anderen Analysenergebnissen beobachten.



a)



b)

Abbildung 86: Normierte T_2 -Werte über den Zeitraum von 42 d, umluftgealterter Proben im Wärmeschrank a) SBR 2 1,5 CBS/S 6,9 Vol% Silica b) SBR 2 1,5 CBS/S 11,7 Vol% Silica

In der Darstellung der Differenzwerte von 0-42 d in Abbildung 87 ist ein Abfall in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen für den der DLO-Effekt verantwortlich ist (siehe Kapitel 1.7). Hieraus geht hervor, dass bei dem rußgefüllten Vulkanisat die Kettenmobilität am stärksten sinkt.

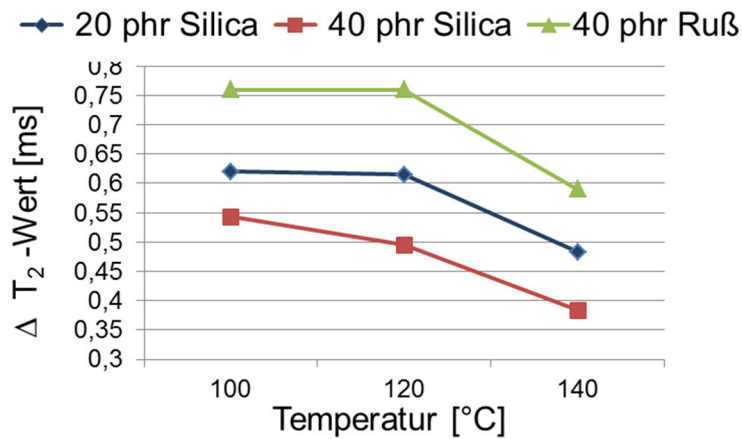


Abbildung 87: ΔT_2 -Werte von Vulkanisaten unter Füllstoffvariation

3.3.4.3 TGA-Messungen zur Sauerstoffaufnahme

Wie oben beschrieben, besitzt die Probengeometrie einen starken Einfluss auf die Messungen. Durch die veränderte Probengeometrie vom Würfel zu dünnen Folien

kann eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden. Dabei wurde nicht nur die Sauerstoffaufnahme, sondern auch die Geschwindigkeit in Form ihrer Steigung ausgewertet.

Die unterschiedlich gefüllten Vulkanisate zeigen auch qualitativ voneinander abweichende Verläufe. Der Massenverlust am Anfang der TGA-Sauerstoffaufnahme ist dabei auffällig. Das mit Ruß und das mit Glas gefüllte Vulkanisat weisen dabei den geringsten Massenabfall auf, danach folgt eine Reihe von ungefüllt < 6,9 Vol% Silica < 11,7 Vol% Silica in welcher der Massenverlust zunimmt (Abbildung 88). Dies deutet darauf hin, dass aus dem Zusatz des Füllstoffs in Kombination mit dem verwendeten TESPT mehr flüchtige Substanzen emittiert werden. Dazu zählen nicht nur die Kautschukadditive, sondern auch Reaktionsprodukte, die während der Silanisierung entstehen, wie z. B. Ethanol. Auch die Sauerstoffaufnahme ändert sich qualitativ und quantitativ. Das ungefüllte Vulkanisat besitzt die größte Kapazität zur Sauerstoffaufnahme, da die Oxidation am Kautschukteil des Vulkanisats stattfindet.

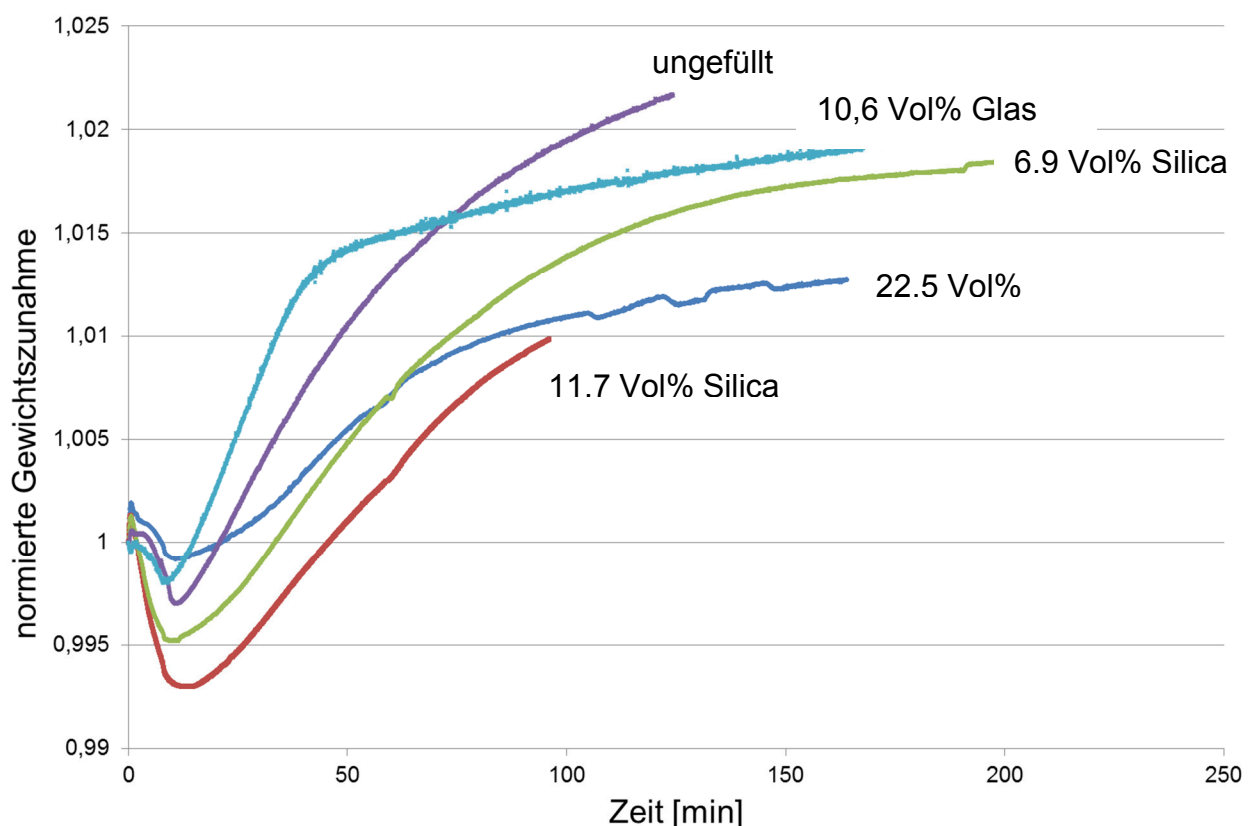


Abbildung 88: TGA-Kurven unterschiedlich gefüllter Vulkanisate unter Sauerstoff bei 180 °C

Für die Reihe der mit Silica gefüllten Vulkanisate kann eine analoge Abstufung gemacht werden. Je mehr Füllstoff enthalten ist, desto weniger Kautschuk kann oxidiert werden. Dieser Zusammenhang ist, wie Abbildung 89 zeigt, nicht linear. Ein ähnliches Bild gibt es bei der Rate der Sauerstoffaufnahme. Diese ist bei ungefüllten Vulkanisaten um den Faktor zwei höher als bei gefüllten Vulkanisaten.

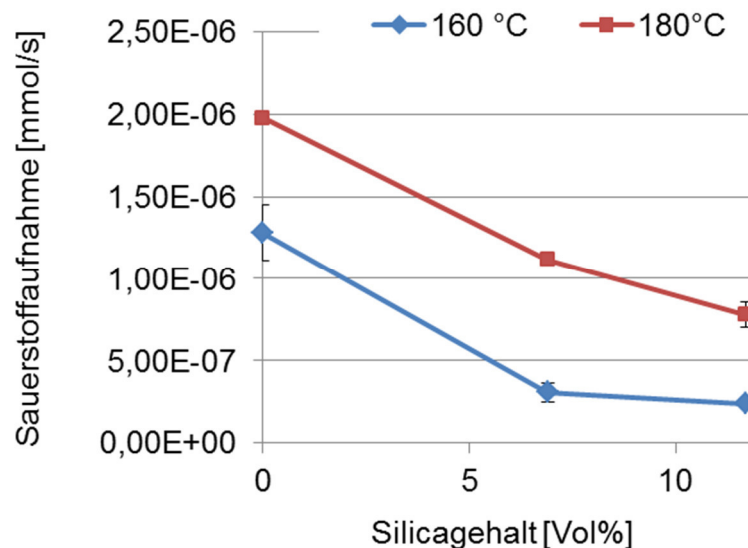


Abbildung 89: Rate der Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit des Silicagehalts der Vulkanisate SBR 2 1,5 CBS/S 6,9 Vol% Silica und SBR 2 1,5 CBS/S 11,7 Vol% Silica

3.3.4.4 Physikalische Messungen zum Einfluss von Füllstoffen

Die unterschiedlichen Vulkanisate streben einem Grenzwert um etwa 90 Shore A zu, der auch als Grenze für diese Messmethode gilt. Unterschiede gibt es lediglich beim Anfangswert der Messung und die daraus resultierende Änderung der Steigung beim Erreichen dieses Grenzwertes. So ist bei der Betrachtung in Abbildung 90 der unterschiedlichen Füllstoffe bei 120 °C ein klarer Einfluss des Füllstoffgehalts zu erkennen. Die Δ -Werte sind in Tabelle 18 dargestellt.

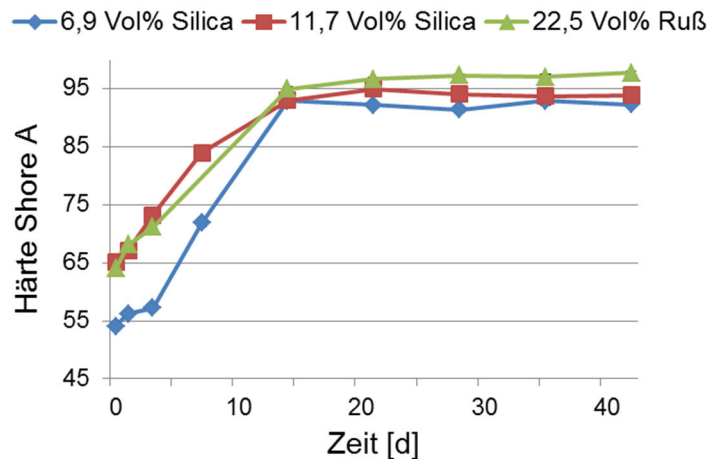


Abbildung 90: Shore A Härte bei 120 °C von SBR 2 1,5 phr CBS/S Vulkanisaten unter Füllstoffvariation

Tabelle 18: Δ -Werte der Härtemessungen des Vulkanisats SBR 2 1,5 phr unter Füllstoffvariation

	SBR 2 1,5 CBS/S 6,9 Vol% Silica	SBR 2 1,5 CBS/S 11,7 Vol% Silica	SBR 2 1,5 CBS/S 22,5 Vol% Ruß
Δ -Härte bei 120 °C (0 d/ 42 d)	38,1 \pm 0,3	28,8 \pm 0,7	33,7 \pm 0,7

In Abbildung 91 sind die normierten Verläufe der Härte Shore A des Vulkanisats SBR 2 1,5 CBS/S 22,5 Vol% Ruß dargestellt.

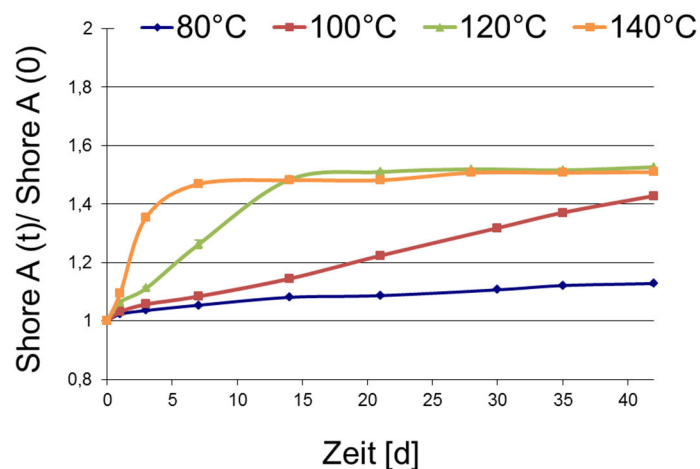


Abbildung 91: Härtemessungen Shore A von SBR 2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Ruß

Hier ist am Anfang keine Abnahme der Härte zu erkennen, wie bei den ungefüllten Vulkanisaten, jedoch ist an ihrer Stelle eine geringere Steigung zu erkennen, dies ist ein Zeichen dafür, dass Erweichungsprozesse in abgeschwächter Form auftreten oder die Erweichung durch den Festigkeit gebenden Füllstoff kompensiert wird.

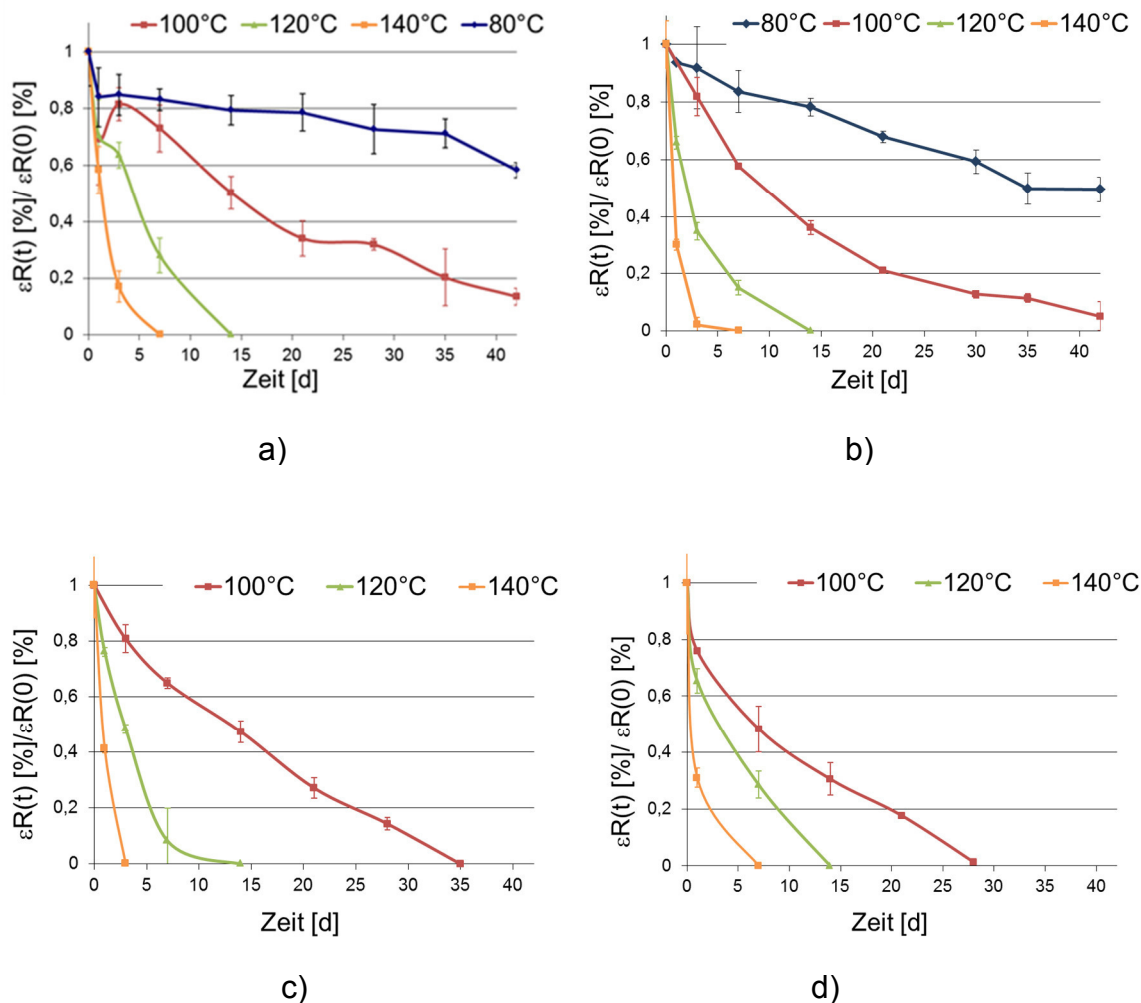


Abbildung 92: Normierte Werte der Reißdehnung von gefüllten Vulkanisaten auf Basis von SBR 2
a) SBR2 1,5 phr CBS/S ungefüllt, b) SBR 2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Ruß, c) SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica, d) SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica

Die Reißdehnung verändert ihren Wert stark mit der Zugabe von Füllstoffen, wobei die Füllstoffart einen größeren Einfluss als der Füllstoffgehalt (Abbildung 92) hat. Im

Gegensatz zum ungefüllten Material verringert eine Zugabe von 11,7 Vol% Silica die Reißdehnung um die Hälfte und die Zugabe von 22,5 Vol% Ruß um etwa ein Drittel. Die Werte von mit 6,9 und 11,7 phr Silica gefüllten Proben sind in einer vergleichbaren Größenordnung, wobei bei 6,9 phr Silica ein etwas niedrigerer Wert erreicht wird. Der geringe Abfall der Reißdehnung am Anfang der Alterung beim ungefüllten Material ist bei den gefüllten Materialien nicht erkennbar. Gefüllte Systeme reagieren im Gegensatz zu ungefüllten Systemen auf die oxidative thermische Alterung mit einer sofortigen Zunahme der Steifigkeit.

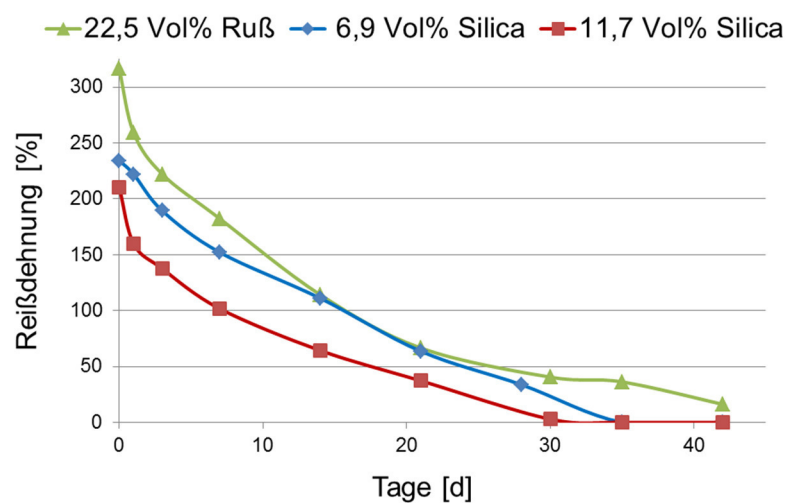


Abbildung 93: *Einfluss der Zeit und der Mikrostruktur auf die Reißdehnung in Abhängigkeit der Alterungszeit 100 °C und 120 °C am Beispiel gefüllter SBR-Vulkanisate mittlerer Vernetzungsdichten*

Die Änderung der Reißdehnung während der Alterung, wird nicht nur vom Füllstoffgehalt, sondern auch von den verwendeten Temperaturen beeinflusst. So sind bei 80 °C und bei 140 °C kaum Unterschiede in der Änderung der Reißdehnung zu erkennen. Bei 100 °C und 120 °C jedoch gibt es, wie in Abbildung 93 zu sehen ist, merkbare Unterschiede im Verlauf.

Ursache dafür sind temperaturabhängige Alterungsabläufe, die im Material stattfinden. Bei 140 °C sind die Reaktionsgeschwindigkeiten so schnell, dass einzelne Abläufe nicht mehr separiert beobachtet werden können.

In Abbildung 94 sind exemplarisch zwei Hysterese-Messungen dargestellt, die für die gesamte Messreihe von SBR 2 1,5 CBS/S mit 22,5 Vol% Ruß durchgeführt worden sind.

Bei stärkerer Alterung der Materialien gibt es eine größere Differenz zwischen Be- und Entladung, die Dissipation wird größer. Die Gründe hierfür liegen in der alterungsbedingten Änderung der Polarität und der Veränderung der Vernetzungsdichte.

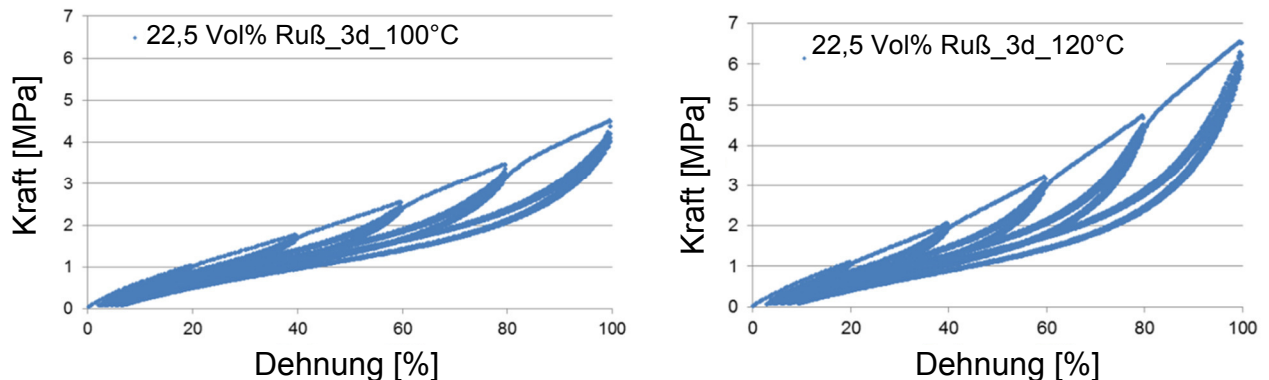
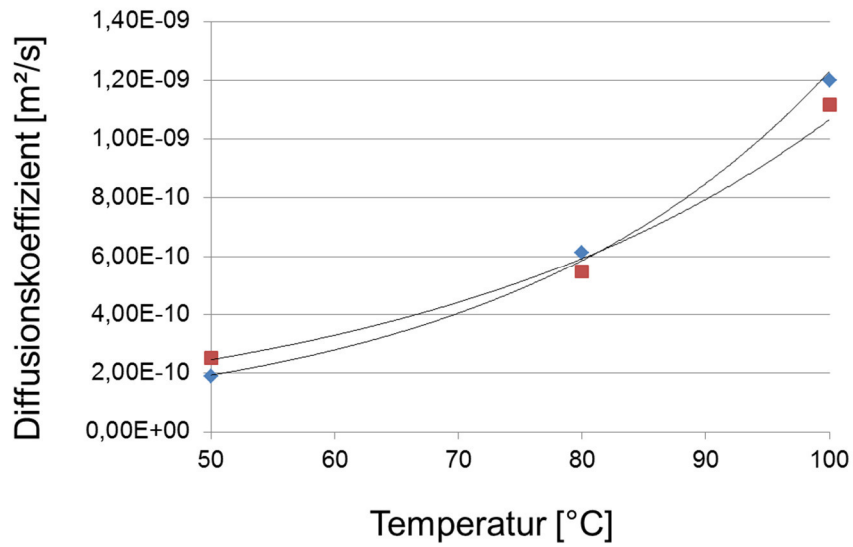


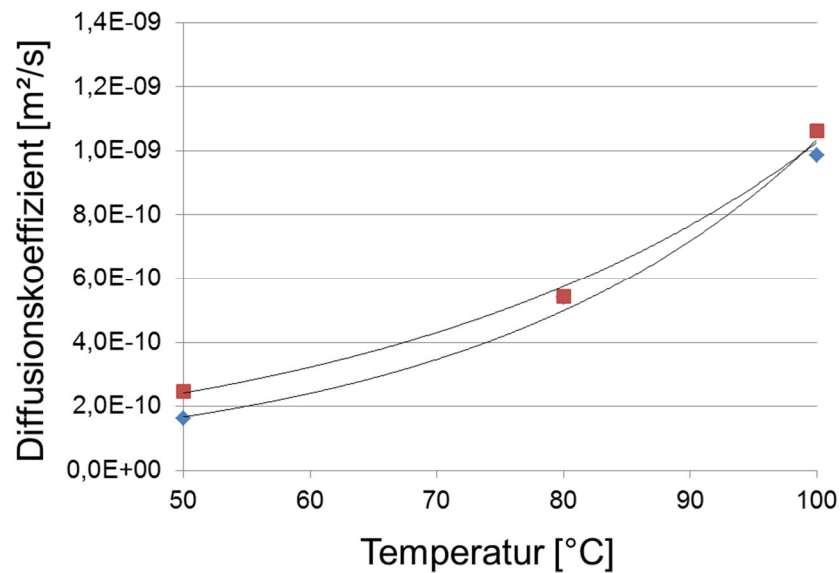
Abbildung 94: *Multihysterese Messungen des gefüllten Vulkanisats SBR 2 1,5 CBS/S 22,5 Vol% Ruß nach 3d bei 100 °C und 120 °C*

3.3.5 Diffusionsmessungen

Die Diffusionskoeffizienten werden in Abbildung 95 dargestellt. Die Unterschiede, die von der oxidativen Alterung verursacht werden, sind weitaus weniger bedeutend als die Verwendung von Füllstoffen, wie in diesem Fall, Silica.



a)



b)

Abbildung 95: Diffusionskoeffizienten der Vulkanisate a) SBR 2 1,5 phr CBS/S und b) SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica

Dieser Effekt ist durch den längeren Weg des Sauerstoffs durch die Probe zu erklären, da die Füllstoffpartikel als Diffusionsbarriere wirken.

3.3.6 Permeationsmessungen

Ziel ist es, Daten für die Abschätzung des räumlichen Fortschritts von Alterungsprozessen von außen nach innen des Materials zu erhalten. Aus Sicherheitsgründen werden die Messungen für Sauerstoff nur bei zwei relativ niedrigen Temperaturen 25 °C und 35 °C durchgeführt und nicht im Temperaturbereich der Untersuchungen. Zum Vergleich wurden entsprechend diese Werte für Stickstoff und für synthetische Luft (SL) ermittelt. Für Stickstoff und Luft sind in der Fortführung der Arbeiten auch die Bestimmung der Permeationskoeffizienten bei höheren Temperaturen geplant. Die gemessenen Permeationskoeffizienten sind in Abbildung 96 dargestellt.

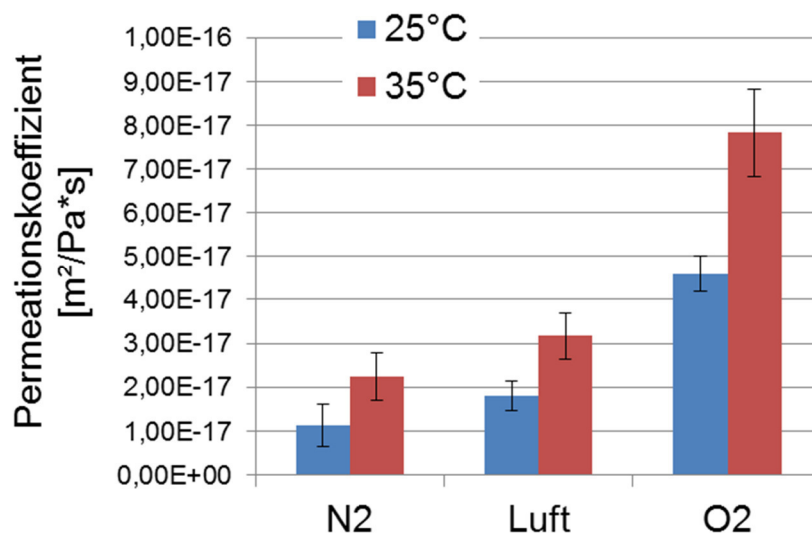


Abbildung 96: Permeationskoeffizienten für Stickstoff, synth. Luft (SL) und Sauerstoff in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen für SBR 1,5 CBS/S Vulkanisate

Mit steigendem Sauerstoffanteil im Permeationsgas wird der Permeationskoeffizient größer. Entsprechend besitzt Sauerstoff den höchsten Wert. Da sich der Permeationskoeffizient P aus der Beziehung $P = D \cdot L$ (wobei D = Diffusionskoeffizient, L = Löslichkeit des diffundierenden Gases) errechnet, dürfte bei unveränderter Polymermatrix hauptsächlich die höhere Löslichkeit von Sauerstoff für die Zunahme der Permeation verantwortlich sein. Zusätzlich ist zu beachten, dass während der Sauerstoffpermeation gleichzeitig auch ein Teil für die Oxidation des

Materials verbraucht wird. Das heißt, die Gesamtkonzentration an Sauerstoff im Material ist damit höher anzusetzen, als die Permeation es zeigt.

3.4 Vergleich der Aktivierungsenergien von Kautschuken mit unterschiedlichem 1,4-Butadiengehalt mit verschiedenen Methoden

3.4.1 Erhaltene Aktivierungsenergien unter Variation des SBR-Typs

Die Aktivierungsenergie gilt als Maß für die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit einer Reaktion. Deshalb kann sie eine Hilfe zur Beurteilung der Oxidationsstabilität verschiedener Materialien, unter Betrachtung der Oxidationsreaktion, sein. Dabei gilt, dass je höher die Aktivierungsenergie ist, desto oxidationsstabiler ist das Material. Im nächsten Abschnitt werden Aktivierungsenergien, die auf der Basis der bereits vorgestellten Daten erhalten wurden, diskutiert. ATR-FT-IR-Daten, die auf der Auswertung der CO-Banden bei 1717 cm^{-1} und 1765 cm^{-1} basieren, ergänzen die Aktivierungsenergien der bereits vorgestellten Daten. Zu ihrer Bestimmung wurde ein klassischer Arrhenius-Plot der Steigung der oben genannten Banden benutzt.

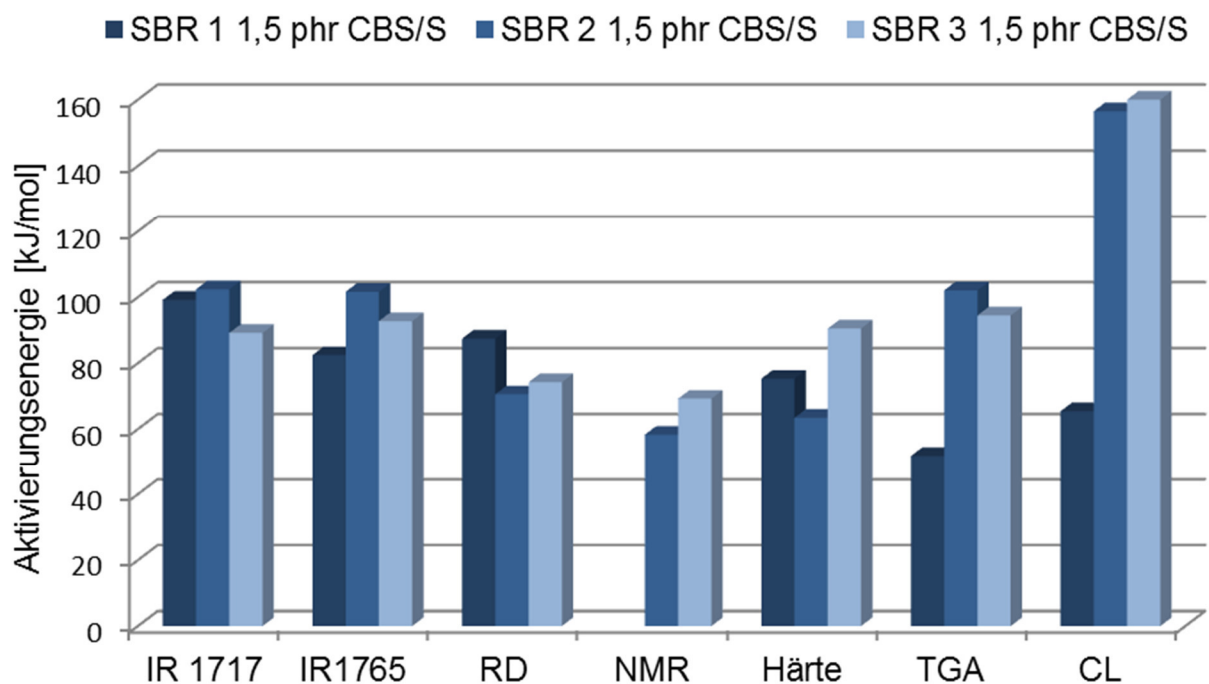


Abbildung 97: Profile der verschiedenen Aktivierungsenergien von a) SBR 1 1,5 phr CBS/S, b) SBR 2 1,5 phr CBS/S, c) SBR 3 1,5 phr CBS/S

Die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien sind bei dem Kautschuk mit dem geringstem 1,4-Butadiengehalt am größten. Tendenziell besitzt der Kautschuk mit dem geringsten 1,4-Butadiengehalt erwartungsgemäß die größte Aktivierungsenergie. Die verschiedenen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 97 dargestellt. Die Aktivierungsenergien der Alterung der Kautschuke mit einem niedrigem 1,4-Butadiengehalt, wie bei SBR 2 und SBR 3 sind höher als die des Kautschuks mit einem hohen 1,4-Butadiengehalt. Anschaulich wird dies im Diagramm, in dem die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom 1,4-Butadiengehalt dargestellt sind. Dabei ist jedoch nicht bei jeder Methode der gleiche Trend zu erkennen. Der 1,4-Butadiengehalt zeigt hierbei einen besonders starken Einfluss auf die Oxidationsreaktionen, so dass die Aktivierungsenergie für die betreffenden Reaktionen stark abnimmt. Bei den physikalischen Daten steigt die Aktivierungsenergie sogar mit steigendem 1,4-Butadiengehalt an. Dies bedeutet bei der Härte nach Shore A, dass die zur Verhärtung führenden Nachvernetzungsreaktionen weniger einfach ablaufen. In Kapitel 1.6.1 wird die chemische Struktur, die die Radikalstabilität und die Reaktionen der einzelnen Polymersegmente direkt beeinflussen, dargestellt. Die Reaktion erfolgt am Wasserstoffatom in Allylstellung zur Doppelbindung. Das heißt, auch die Doppelbindungen der Vinyl- und Styroleinheiten der Seitenkette nehmen an der Oxidation teil und führen zu verschiedensten Oxidationsprodukten.

Bei Betrachtung der Aktivierungsenergien, deren Grundlage verschiedenste Methoden sind, fallen die unterschiedlichen Werte auf. Dies ist plausibel, da jede Methode einen unterschiedlichen Aspekt der Alterung betrachtet. So stehen bei der ATR-FT-IR-Spektroskopie, der TGA und bei den CL-Messungen Reaktionen im Fokus, die Sauerstoff in das Material einbinden. Bei den mechanischen Prüfmethoden dagegen sind es Reaktionen die Erweichung und Verhärtung des Materials beeinflussen. So erfolgt bei der ATR-FT-IR-Spektroskopie, eine Betrachtung der Carbonylbildung an der Oberfläche der gealterten Probe, bei der TGA wird eine Gewichtszunahme gemessen, die der Sauerstoffaufnahme zugeschrieben wird und bei der CL wird selektiv der Zerfall von Hydroperoxiden, die während der Oxidation entstehen, detektiert. Dabei können mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie die Reaktionsprodukte bestimmt werden, bei den TGA-Messungen ist keine Differenzierung bezüglich der Reaktionsprodukte möglich. Die einzelnen Methoden können nun dem Reaktionsschema nach Bolland (Kapitel 1.6)

zugeordnet werden. Die Sauerstoffaufnahme ist der erste ablaufende Schritt im oxidierenden Material. Dies betrifft die Reaktion R3, die zu den Initiierungsreaktionen gehört. Weitere Reaktionen aus dem Segment der Kettenwachstumsreaktionen laufen unmittelbar ab. Dabei werden verschiedenen Carbonylverbindungen gebildet, was über die ATR-FT-IR Spektroskopie verfolgt werden kann (Reaktionen R6 und R7). Mechanische Daten können den Reaktionen R1 (Erweichung) und den Terminierungsreaktionen R9-12 (Verhärtung) zugeordnet werden. Dieser Verlauf der anfänglichen Erweichung und späteren Verhärtung ist bei den mechanischen Daten zu erkennen. Nach Ferradino ist es von der sterischen Abschirmung abhängig, welche Reaktion bevorzugt abläuft. In Abbildung 98 ist die Gewichtszunahme und die Bildung von C=O und -OH-Banden im IR-Spektrum exemplarisch dargestellt. Der Verlauf der Messwerte zeigt den anschaulichen Zusammenhang zwischen der Gewichtszunahme und der Carbonyl- beziehungsweise OH-Bildung durch die Reaktion mit Sauerstoff.

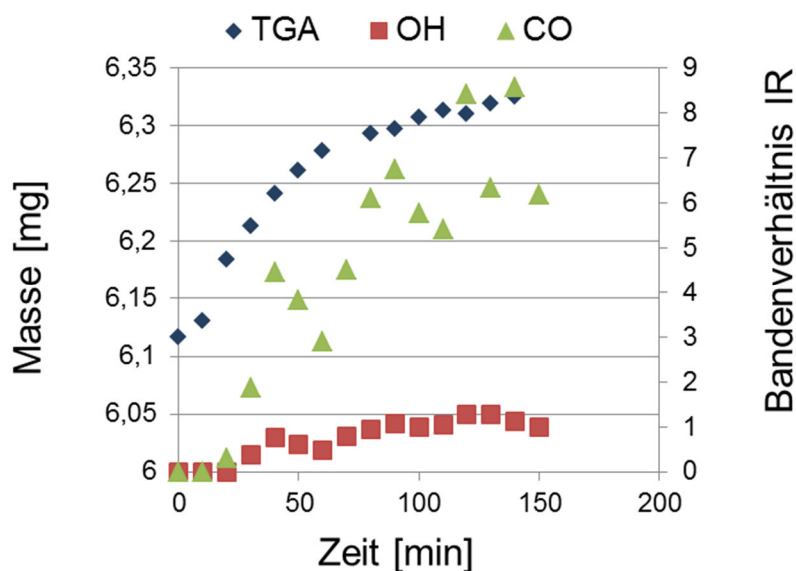


Abbildung 98: Korrelation von TGA und ATR-FT-IR am Beispiel SBR 2 1,5 CBS/S

Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 99 in Form der absoluten Sauerstoffaufnahme in mol/s dargestellt. Sie wurden aus dem linearen Bereich der TGA-Messkurven bestimmt und bilden somit nicht die Realität über den gesamten Oxidationsverlauf ab.

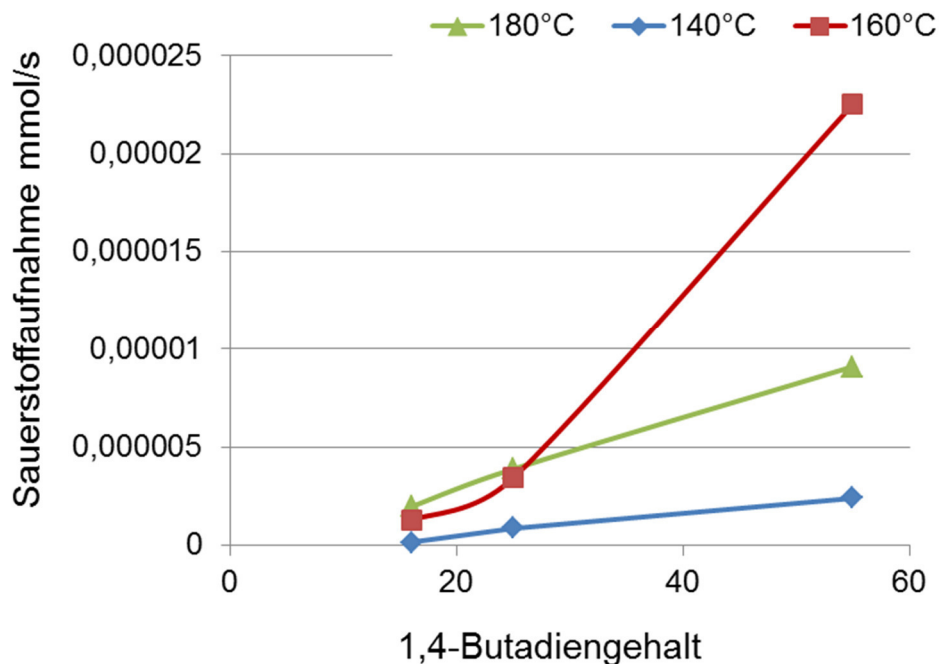


Abbildung 99: Absolute Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten in Abhängigkeit des 1,4-Butadiengehaltes

Der Diffusionsprozess beeinflusst die Oxidation zusätzlich. Permeationsmessungen zeigen, dass der Permeationskoeffizient von synthetischer Luft kleiner ist, als der Permeationskoeffizient von Sauerstoff. Doch nicht nur der Diffusionskoeffizient beeinflusst die Diffusion, wird die Probengeometrie würfelförmig gewählt, wird die Diffusion von Sauerstoff zum Kern stärker limitiert als bei dünnen Proben.

Bei den TGA und CL-Messungen wird die gleiche dünne Probengeometrie verwendet, die im Bereich von 0,2-0,3 mm liegt. Bei den mechanischen Prüfungen und den NMR-Messungen, sowie bei den ATR-FT-IR-Messungen werden gealterte Zugstäbe mit einer Dicke von 2 mm verwendet. Es wird beim ATR-FT-IR methodisch nur die Oberfläche des Elastomers analysiert. Trotz dieser Faktoren sind die Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben vergleichbar, da die Parameter bei den verschiedenen Methoden gleich gehalten wurden und besonders viel Wert auf die Erhaltung der gleichen Probengeometrie gelegt wurde, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Abbildung 100 zeigt die Temperaturabhängigkeit der für die Eigenschaftsänderungen dieser Methoden verantwortlichen Reaktionen in Form der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom 1,4-Butadiengehalt.

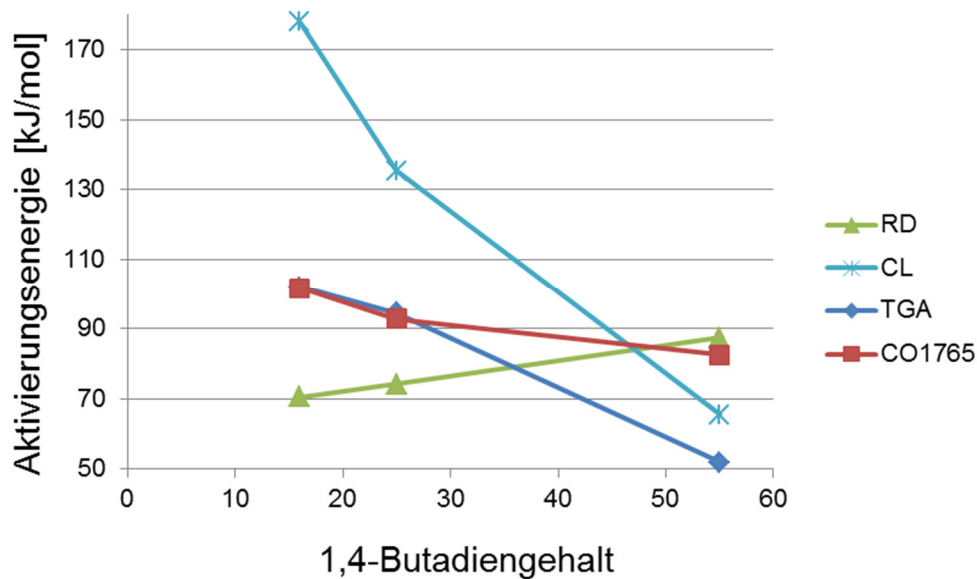


Abbildung 100: Abhängigkeit der Aktivierungsenergien vom 1,4-Butadiengehalt

Wird nun der Molmassenabbau auf Basis der Reißfestigkeit betrachtet, so verhalten sich die drei Kautschuke unterschiedlich. Bei SBR 2 erfolgt erst eine Zunahme der Molmasse, dann eine Abnahme. Dies ist plausibel, da Erweichungs- und Verhärtungsprozesse konkurrierend ablaufen. SBR 1 und SBR 3 zeigen generell eine Molmassenzunahme, am Anfang erfolgt ein Molmassenabbau. Die unterschiedlichen Kautschuke zeigen somit ein unterschiedliches Kettenspaltungs- und Nachvernetzungsverhalten, welches mit den hier verwendeten Analysemethoden jedoch nicht separiert werden kann. Die Reißdehnung wird von diesem Aspekt stark beeinflusst.

3.4.2 Erhaltene Aktivierungsenergien unter Variation der Vernetzungsdichte

Die Vernetzungsdichte bestimmt das Alterungsverhalten des Vulkanisats weniger als der Kautschuktyp. Anschaulich wird dies durch die Vorstellung, dass der Anteil der Doppelbindungen, die an der Ausbildung von Netzknoten beteiligt sind, im Gegensatz zum Gesamtdoppelbindungsanteil sehr gering ist. Dies ist allgemein bekannt und spiegelt sich auch in den hier ermittelten Aktivierungsenergien wieder. Das Profil der Aktivierungsenergien in Abbildung 101 ähnelt denen mit unterschiedlichem 1,4-Butadiengehalt. Dies liegt an den mit unterschiedlichen Methoden betrachteten

verschiedenen Prozessen, die während der Oxidation ablaufen. Auffällig sind die etwas geringeren Aktivierungsenergien für Methoden, die Erweichung und Versprödung untersuchen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass dieses Verhalten SBR typisch ist. Andere Kautschuke können während der Alterung anderen Veränderungen unterliegen, die ein anderes Erweichungs- beziehungsweise Versprödungsverhalten haben.

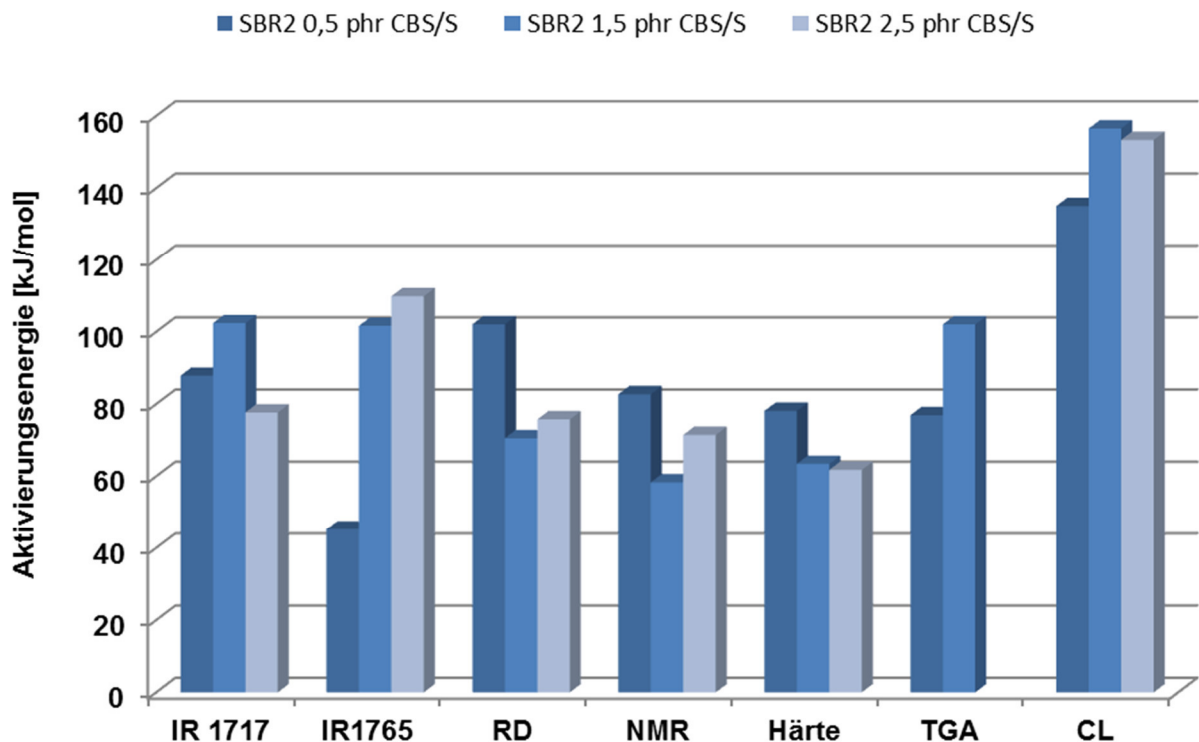


Abbildung 101: Profil der Aktivierungsenergien von a) SBR 2 0,5 CBS/S ,
a) SBR 2 1,5 CBS/S und c) SBR 2 2,5 CBS/S

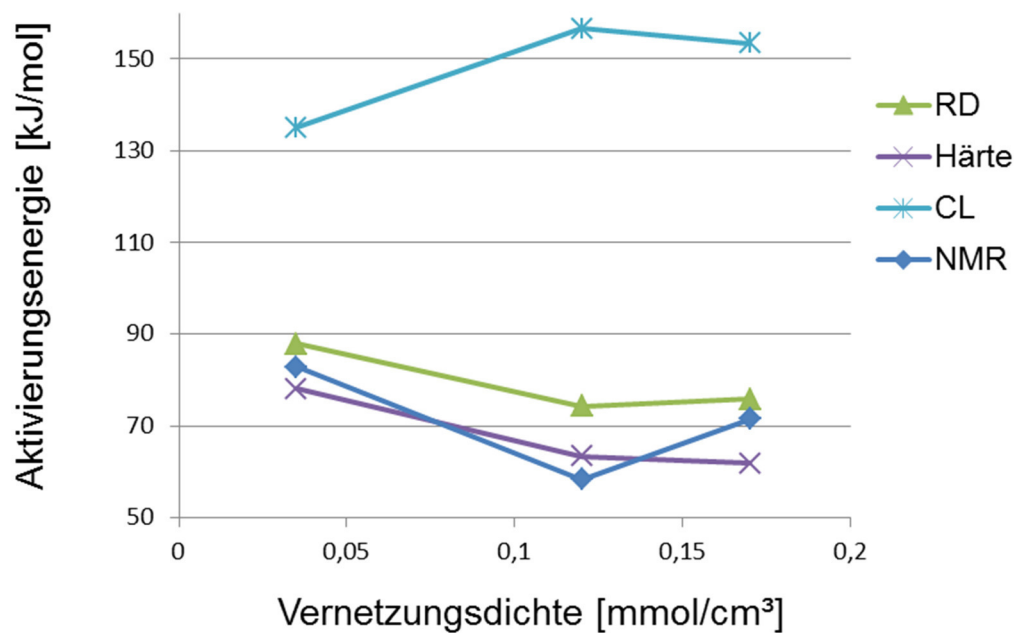
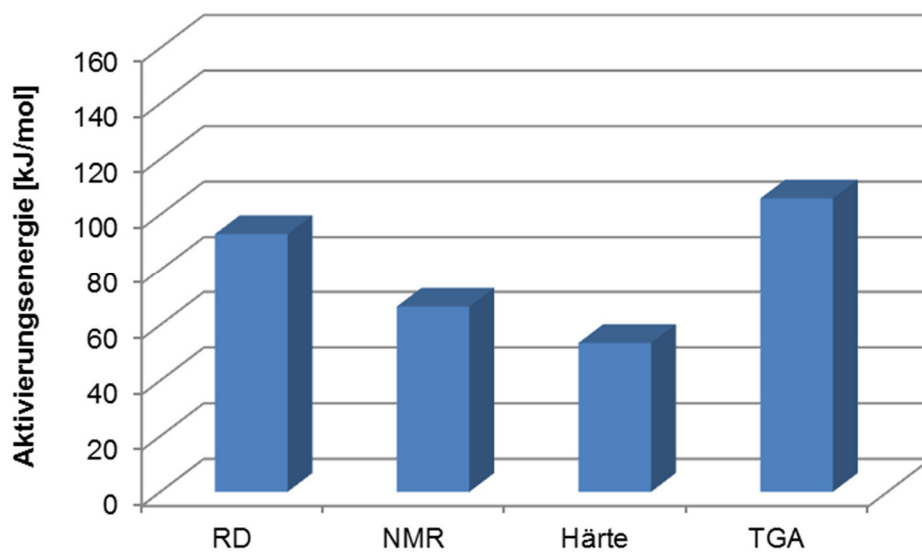


Abbildung 102: Aktivierungsenergien verschiedener Methoden in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte

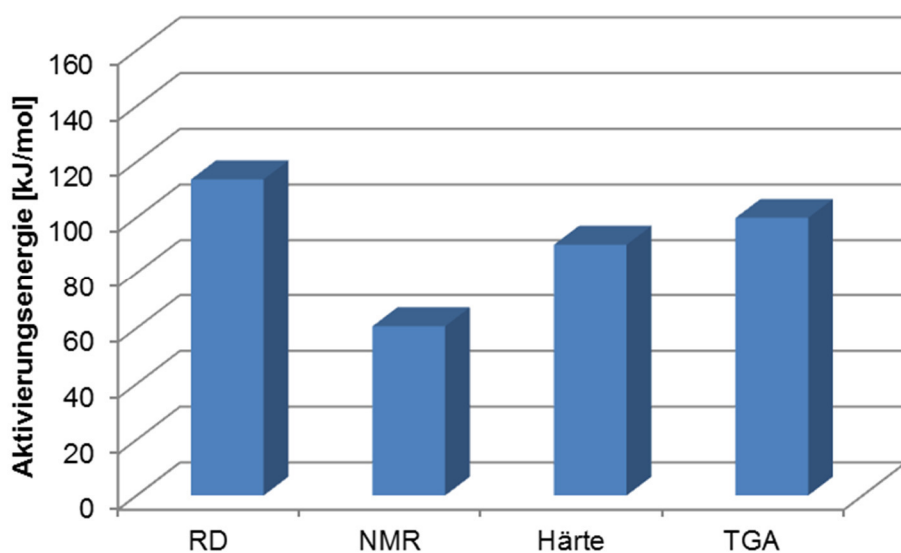
Die ermittelten Aktivierungsenergien unterschiedlicher Vernetzungsdichte liegen insgesamt im gleichen Bereich wie die der unterschiedlichen 1,4-Butadiengehalte. Innerhalb einer Methode sind die Unterschiede der Aktivierungsenergien geringer (Abbildung 102), was auf den großen Einfluss des 1,4-Butadiengehalts und den geringeren Einfluss der Menge an Netzknoten auf die oxidative Alterung hindeutet. Tendenzen sind dennoch zu erkennen. So nimmt die Aktivierungsenergie des Hydroperoxidzerfalls zu, die Aktivierungsenergien auf Basis von mechanischen Daten und die des T_2 -Wertes nehmen mit zunehmender Vernetzungsdichte ab. Diese Effekte bezüglich der Alterung können vom Einfluss der Vernetzungsdichte auf das Vulkanisat stammen. So nehmen Steifigkeit und Härte bei zunehmender Vernetzung auch am Originalvulkanisat zu, die erniedrigten Differenzwerte in den mechanischen Daten können somit Ausdruck der Zunahme der Gesamtsteifigkeit sein.

3.4.3 Einfluss von Füllstoffen auf die Aktivierungsenergien

Bei der Ermittlung der Aktivierungsenergien wird sich auf vier Methoden beschränkt. Die Besonderheiten der TGA- und CL-Messungen an Füllstoffen werden ausführlich in Kapitel 3.1 diskutiert. Das Profil der in Abbildung 103 dargestellten Methoden zeigt Übereinstimmungen mit denen der anderen Versuchsreihen. In Tabelle 19 sind die Aktivierungsenergien numerisch dargestellt.



a)



b)

Abbildung 103: Profil der Aktivierungsenergien von a) SBR 2 1,5 phr CBS/S 6,9 Vol% Silica, b) SBR 2 1,5 phr CBS/S 11,7 Vol% Silica

Tabelle 19 : Aktivierungsenergien von a) SBR 2 1,5 phr 6,9 Vol% Silica, b) SBR 2 1,5 phr 11,7 Vol% Silica in kJ/mol

	Reißdehnung	Härte	NMR	TGA
SBR 2 1,5 phr 6,9 Vol% Silica	92,98	53,50	66,54	105,80
SBR 2 1,5 phr 11,7 Vol% Silica	87,76	86,89	60,67	99,89

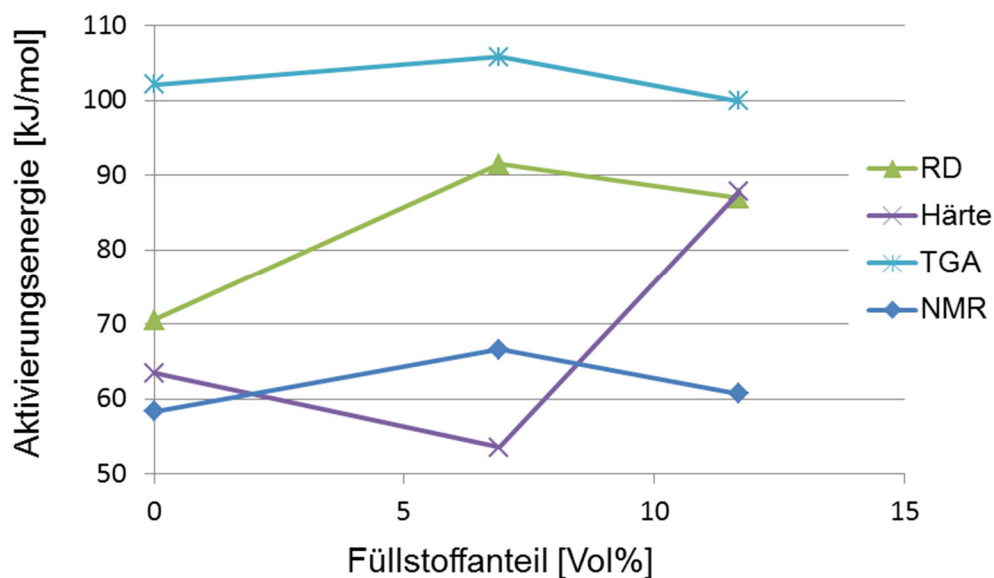


Abbildung 104: Aktivierungsenergien verschiedener Methoden in Abhängigkeit vom Silicaanteil

Bis auf die Aktivierungsenergien der Härtemessungen zeigen die Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Silicaanteile keine signifikante Abhängigkeit, wie in Abbildung 104 gezeigt wird. Die Vergleichbarkeit der Härtemessungen ist jedoch fraglich, da der Füllgrad die Härtemessungen extrem beeinflusst. Bei den anderen Methoden scheint das niedrig gefüllte Vulkanisat eine leicht höhere Alterungsbeständigkeit zu besitzen. Ob dies vom Silica oder dem Gehalt an Silica beeinflusst ist, ist nicht geklärt. Zum komplexen Vielstoffgemisch des Vulkanisats kommen noch weitere Substanzen und Reaktionsprodukte hinzu. Dies

betrifft die in Kapitel 1.2 beschriebenen Silanisierungsreagenzien und ihr Reaktionsprodukt aus der Kondensation, das Ethanol, welches während der oxidativen Alterung zum Acetaldehyd oxidiert wird. Dies beeinflusst auch die Berechnung der Aktivierungsenergien, die als vergleichendes Instrument benutzt werden. In Abbildung 105 sind die Aktivierungsenergien des mit 22,5 Vol% Ruß enthaltenen Vulkanisats SBR 2 1,5 phr CBS/S dargestellt. Die Werte sind in Tabelle 20 aufgeführt.

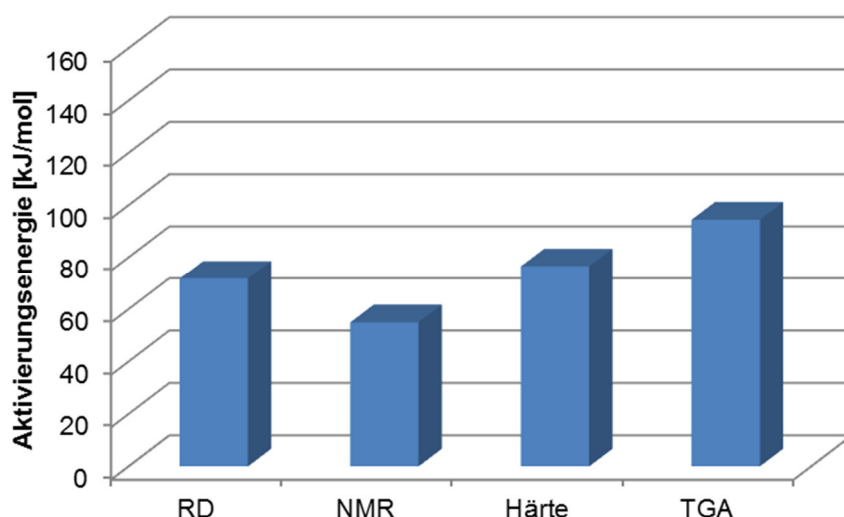


Abbildung 105: Profil der Aktivierungsenergien von SBR 2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Ruß

Tabelle 20 : Aktivierungsenergien von SBR2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Ruß

	Reißdehnung	Härte	NMR	TGA
SBR 2 1,5 phr CBS/S 22,5 Vol% Ruß	72	55	77	94

Die erhalten Aktivierungsenergien zeigen ein ähnliches Verhalten, wie das 22,5 Vol% Silica gefüllte SBR 2 1,5 phr CBS/S gefüllte Vulkanisat. Die Eigenschaften der Füllstoffe bezüglich Oberfläche und Reaktivität sind jedoch sehr unterschiedlich. Dies ist ein weiterer Aspekt für interessante Untersuchungen bei der Betrachtung der oxidativen Alterung.

4 Kurzfassung

Die Untersuchungen zur oxidativen Alterung von Vulkanisaten auf SBR-Basis wurden unter Variation der Mikrostruktur und der Vernetzungsdichte eines CBS/S Beschleunigersystems durchgeführt. In Ansätzen wurde die oxidative Alterung von einem mit Silica gefüllten und einem mit Ruß gefüllten Vulkanisat untersucht. Zum weiteren Vergleich erfolgte die Untersuchung eines EPDM-Typs. Die oxidative Alterung erfolgte in Wärmeschränken bei 80°C, 100°C, 120°C und 140°C. Diese Proben waren die Grundlage für die Messungen der ATR-FT-IR- und der NMR Spektroskopie sowie für die Härte Shore A- und die Reißdehnungsmessungen. Eine oxidative Alterung unter Sauerstoffatmosphäre erfolgte bei den Messmethoden der thermogravimetrischen Analyse, der Permeation und der Chemilumineszenz.

Die unterschiedlichen Messmethoden können zur Untersuchung verschiedener Einflüsse genutzt werden, eine Separierung der einzelnen Faktoren ist jedoch schwierig. Die physikalischen Parameter wie die Diffusion und der, durch hohe Temperaturen verursachte, DLO-Effekt können qualitativ berücksichtigt werden, jedoch bei den absoluten Werten nicht separiert werden. Diese Aspekte beeinflussen alle verwendeten Analysemethoden. Durch das Einhalten einer gleichen Probengeometrie, wird dieser Effekt minimiert, was zu vergleichbaren Messergebnissen führt. Die Kombination der verschiedenen Analysemethoden Chemilumineszenz, TGA, Festkörper NMR, ATR-FT-IR, Reißdehnung und Härtemessungen schaffen ein Bild der ablaufenden chemischen Prozesse und ihren Einfluss auf mechanische Eigenschaften. Beim Zugversuch wird die Kraft gemessen, die zur Dehnung der Probe benötigt wird, bei der NMR-Spektroskopie die Wechselwirkung des Kernspins mit einem angelegten Magnetfeld, bei der thermogravimetrischen Analyse eine Masseänderung, bei der Chemilumineszenz die Aussendung von Photonen und bei der IR-Spektroskopie das Schwingen von Atomen in Molekülen, die durch die Oxidationsreaktion signifikant verändert werden. Jede einzelne Methode beschreibt somit einen anderen Aspekt der ablaufenden Prozesse der Oxidation von Polymeren. Die Herausforderung liegt in der Quantifizierung einzelner Reaktionen und damit die Hauptbeiträge zur Änderung der physikalischen Eigenschaften zu ermitteln. In Kapitel 3.1. wurden die in dieser Arbeit verwendeten Vulkanisate mittels Rheometrie und Quellungsmessungen charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, dass der 1,4-Butadiengehalt durch die höhere Anzahl an

Vernetzungsstellen eine höhere Vernetzungsdichte (Drehmoment/Vernetzungsdichte) und eine höhere Vulkanisationsgeschwindigkeit (t_{90}) bewirkt. Die durch den 1,4-Butadiengehalt bedingte Erhöhung der Vernetzungsdichte nimmt in der Reihenfolge SBR 2 < SBR 3 < SBR1 zu. Die Variation der Vernetzungsdichte wurde ausschließlich mit Vulkanisaten des Kautschuks SBR 2 durchgeführt, um keinen Einfluss der Mikrostruktur zu besitzen. Die Vernetzungsdichte und die Vulkanisationsgeschwindigkeit nehmen erwartungsgemäß mit höherer Vernetzungsmittelkonzentration zu. Ein höherer Silicagehalt bedingt zwar ein höheres Drehmoment durch den höheren Füllgrad, jedoch auch ein höheren t_{90} Wert. Ein Vergleich von Ruß und Silica gestaltet sich als schwierig, da sich die Rheometerkurven qualitativ stark unterscheiden. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Variation des 1,4-Butadiengehalts und der Vernetzungsmittelkonzentration wurden mittels Quellungsmessungen überprüft. Die erhaltenen Ergebnisse besitzen eine signifikante Übereinstimmung und zeigen die Eignung der Vulkanisate für ihre Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit.

3.2. In Kapitel 3.2. wird ausführlich auf verschiedene Einflüsse auf Chemilumineszenzmessungen eingegangen. In verschiedenen Messreihen werden der Einfluss der Temperatur, der Probengeometrie, der Mischungsbestandteile auch unter Berücksichtigung des Mischvorgangs, des Vernetzungsmittels und die Verwendung von Silica auf die Kurvenform diskutiert. Klar zeigt sich, neben dem Einfluss der Temperatur, der Einfluss der Probengeometrie, die für die folgenden Ergebnisse konstant gehalten wurde, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die einzelnen Mischungsbestandteile haben dagegen weniger Einfluss auf die Chemilumineszenzkurven, wogegen es große Unterschiede zwischen Rohkautschuk, Grundmischung und Vulkanisat gibt. Auffallend sind die Veränderungen bei Silica gefüllten Systemen. Der Füllstoff verändert das Signal nicht nur durch fehlendes Volumen, sondern auch durch die ablaufenden Reaktionen der Silanisierungsreaktion. Dies konnte an Vulkanisaten mit Silica im Vergleich zu Vulkanisaten mit Glas gezeigt werden. Die bei der Silanisierungsreaktion entstehenden flüchtigen Verbindungen machen einen Vergleich mit den anderen Vulkanisaten schwierig. Eine Charakterisierung der flüchtigen Verbindungen erfolgte im Einzelfall mittels Headspace GC/MS Analyse. Um sicherzustellen, dass zweifelsfrei die Oxidationsreaktion mittels Chemilumineszenz detektiert wird, wurden Filtermessungen durchgeführt, die zeigen dass das Signal nicht durch andere, Licht emittierende Reaktionen beeinflusst wird. Der Kern der quantitativen Untersuchungen

der oxidativen Alterung von SBR (Kapitel 3.3) ergab eine Abhängigkeit der Stabilität gegenüber Sauerstoff in der Reihenfolge Mikrostruktur > Vernetzungssystem > Füllstoffe. Dies betrifft die Ergebnisse aller verwendeten Methoden und die daraus gebildeten Aktivierungsenergien, die als beschreibender Parameter dienen. Die Mikrostruktur beeinflusst durch die Anzahl der Doppelbindungen in der Hauptkette, und damit ihrer α -ständigen Wasserstoffatome als günstigstem Reaktionsort, die Alterungsstabilität des Vulkanisats erwartungsgemäß stark. Die durch die Vulkanisation entstehenden Netzknoten minimieren die Anzahl der α -ständigen Wasserstoffatome nicht in dem Maß, welches einen größeren Einfluss der Vernetzungsdichte als den der Mikrostruktur vermuten lässt. Die Vernetzungsdichte zeigt eine leichte Tendenz zur höheren Alterungsstabilität von höher vernetzten Vulkanisaten, dieser ist jedoch, wie schon oben beschrieben, vergleichsweise gering. Ein ähnliches Bild ist bei den Füllstoffen zu erkennen. Alle SBR-Vulkanisate sind bei 80 °C stabil gegenüber der oxidativen Alterung, dies ist auch bei Nakazono et al. am Beispiel des Abriebtestes beschrieben [94]. Danach erfolgt erwartungsgemäß ein starker Abfall der Oxidationsresistenz mit steigender Temperatur. Die Einbeziehung des DLO-Effektes über Indentormessungen wurde exemplarisch durchgeführt. In Kapitel 3.4 werden Aktivierungsenergien durch verschiedene Methoden bestimmt. Die verwendete Methode beeinflusst den Wert der Aktivierungsenergie stark, weil unterschiedliche Aspekte der oxidativen Alterung betrachtet werden. Die Aktivierungsenergien Chemilumineszenz, TGA und ATR-FT-IR beschreiben die Kinetik von Reaktionen mit Sauerstoff, die mechanischen Prüfungen werden stark von Kettenerweichung und Versprödung beeinflusst. Hier hat die Mikrostrukturen ebenfalls den größten Einfluss auf die Aktivierungsenergie, die Vernetzungsdichte und Füllstoffe besitzen einen geringeren Einfluss.

5 Ausblick

Diese Arbeit zeigt unter Anderem, wie wertvoll weitere Erkenntnisse und eine genaue Charakterisierung der Randbereiche und Oberflächen, z. B. mittels Indentormessungen und AFM, unter Berücksichtigung der Diffusion sind, da diese die analytischen Methoden stark beeinflusst. Das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Faktoren führt zu weiteren interessanten, analytischen Fragestellungen. Dies in Kombination mit weiteren Versuchsreihen von, in der Praxis eingesetzten gefüllten Systemen, gibt ein genaues Abbild der oxidativen Alterung von Vulkanisaten. Wünschenswert ist eine Untersuchung von verschiedenen Füllstoffen, die in dieser Arbeit nur ansatzweise bearbeitet worden sind aber in vielen Bauteilen eingesetzt werden. Die gewonnenen Informationen können, durch Implementierung in Simulationsprogramme, dazu genutzt werden die Alterungsstabilität von Werkstücken in kürzerer Zeit zu analysieren.

6 Literatur

- [1] F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuktechnologie, Hanser, (2001)
- [2] C. Naumann, J. Ihlemann, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 10, (2014), 668
- [3] J. M. G. McCowie, Chemie und Physik der Polymeren, Verlag Chemie Weinheim, (1976)
- [4] S. Wolff, Rubber Chemistry and Technology, 69, (1996), 325
- [5] S. Wolff u. M. -J. Wang, Rubber Chemistry and Technology, 65, (1992), 329
- [6] W. K. Dierkes, Dissertation, Economic mixing of silica-rubber compounds, (2005)
- [7] K. Xiang, G. Huang, J. Zheng, X. Wang, J. Huang, Macromolecular Research, 21, No. 1, (2013), 10-16
- [8] Q. Pan, B. Wang, Z. Chen, J. Zhao, Materials and Design, 50, (2013), 558-565

- [9] B. Zhong, Z. Jia, Y. Luo, D. Jia, *Material Letters*, 145, (2015), 41-43
- [10] J. A. Brydson, *Rubber Chemistry*, Springer Verlag, (1978)
- [11] H. A. Stuart, *Die Physik der Hochpolymeren*, Vierter Band, Springer Verlag, (1956)
- [12] J. Zhao, G. N. Ghebremeskel, *Rubber Chemistry and Technology*, 74, (2001), 409,
- [13] A. Y. Coran, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, (2003), 24-30
- [14] Bayer, *Handbuch für die Gummiindustrie*, 2., völlig neu bearbeitete Auflage, (1991)
- [15] H. Bartsch, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 5, (1988), 455
- [16] B. Saville, A. A. Watson, *Rubber Chemistry and Technology*, 40, (1967), 100-148
- [17] Robert A. Orwoll, Pamela A. Arnold, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 177, (1996)
- [18] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth Edition, John Wiley and Sons Inc, (2003)
- [19] K. H. Nordsiek, J. Wolpers, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 43, (1990), 755
- [20] V. Y. Levin, S.H. Kim, A. I. Isayev, J. Massey, E. von Meerwall, *Rubber Chemistry and Technology*, 69, (1996), 104
- [21] J.Hahn, M. Runk, M. Schollmeyer, U. Theimer, E. Walter, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 3, (1998), 206
- [22] E. Peregi, *Dissertation, Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken*, 2008, Universität Hannover
- [23] G. Scott, *Rubber Chemistry and Technology*, 58, (1985), 269
- [24] J. Wise, K. T. Gillen, R. L. Clough, *Polymer Degradation and Stability*, 49, (1995), 403-418

- [25] H. Batzer (Herausgeber), H. Gysling, Polymere Werkstoffe, Kap 6, (1985)
- [26] M. Santoso, Dissertation, Qualitative und quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz, Leibniz Universität Hannover, (2011)
- [27] M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 60, (2007), 19
- [28] M. Santoso, Y. Navarro Torréjon, U. Giese, R. H. Schuster, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 61, (2008), 306
- [29] Y. Navarro Torréjon, U. Giese, M. Santoso, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 65, (2012), 25
- [30] C. Schwarzendahl, Dissertation, Thermisch-oxidatives Alterungsverhalten von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk, Leibniz Universität Hannover, (2013)
- [31] S.-J. He, Y.-Q. Wang, M.-M. Xi, J. Lin, Y. Xue, Li. Q. Zhang, Polymer Degradation and Stability, 98, (2013), 1773-1779
- [32] E. F. Ngolemasango, M. Bennett, J. Clarke, Journal of Applied Polymer Science, 102, (2006), 3732-3740
- [33] E.R. Terrill, J.T. Lewis, GAK, 10, (2010), 647-652
- [34] A.A. Gujel, M. Bandeira, M. Giovanela, L.N. Carli, R.N. Brandalise, J.S. Crespo, Materials and Design, 53, 1119-1123, (2014)
- [35] G. Mertz, F. Hassouna, P. Leclere, A. Dahoun, V. Toniazzo, D. Ruch, Polymer Degradation and Stability, 97, 2195-2201, (2012)
- [36] P.H. Mott, C.M. Roland, Rubber Chemistry and Technology, 74, (2001), 79-88
- [37] A.G. Ferradino, Rubber Chemistry and Technology, 76, (2003), 69
- [38] T. Nakazono, A. Matsumoto, Journal of Applied Polymer Science, 120, (2011), 379-389
- [39] C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, and E. A. Collins, Rubber Chemistry and Technology, 54, (1981), 734-750

- [40] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, *Polymer Degradation and Stability*, 85, (2004), 751-757
- [41] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Le Huy, *Polymer Degradation and Stability* 92, (2007), 898-905
- [42] J. L. Bolland, *Proceedings of the Royal Society of London*, 186, (1946), 218-236
- [43] J. L. Bolland, *Transactions of the Faraday Society*, 42, Issue 3-4, (1946), 236-243
- [44] J. L. Bolland, *Transactions of the Faraday Society*, 42, Issue 3-4, (1946), 244-252
- [45] N. M. Huntink, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chemistry and Technology*, (2004), 476-511
- [46] L. Zlatkevic, *Polymer Degradation and Stability*, 83, (2004), 369-371
- [47] K. P. C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie, Dritte Auflage*, Wiley VCH, (2000)
- [48] K. Xiang, X. Wang, G. Huang, J. Zheng, J. Huang, G. Li, *Polymer Degradation and Stability*, 97,, (2012), 1704-1715
- [49] G. J. van Amerongen, *Rubber Chemistry and Technology*, 37, (1964), 1065
- [50] K. T. Gillen, M. Celina, R. L. Clough, J. Wise, *TRIP*, 5, No. 8, (1997)
- [51] A. R. Azura, A. H. Muhr, A. G. Thomas; *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, (2006), 893-896
- [52] A. Quintana, M. Celina, *Polymer Degradation and Stability*, (2018), 149
- [53] J. Crank, "The Mathematics of Diffusion - 2nd Edition", Oxford University Press, 1975
- [54] S. H. Goh, *Thermochimica Acta*, 77, (1984) 275-280
- [55] L. Ragnarsson, A. Albertsson, *Biomacromolecules* 4, (2003), 900-907

- [56] Präsentation, 2nd Chemiluminescence Symposium, Roduit, 2007
- [57] K.Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum akademischer Verlag, 2001
- [58] L. Reich, S.S. Stivala, Die Makromolekulare Chemie, 103, (1967), 74-82
- [59] L. Zlatkevich, Luminescence Techniques in Solid State, Polymer Research, 1989
- [60] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Dritte, korrigierte Auflage, Wiley, VCH, (2001)
- [61] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Fünfte, vollständig überarbeitete Auflage, Wiley VCH, (2004)
- [62] G. Russel, Journal of the American Chemical Society, 79, (1957), 3871
- [63] L. Audouin-Jirackova, J. Verdu, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 25, (1987), 1205-1217
- [64] J.G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., Photochemistry, Wiley, New York, 308, (1966)
- [65] K. Jansen, Dissertation, 2003, Freie Universität Berlin
- [66] A. Aspee, E.A. Lissi, Luminescence, 15, (2001), 273-282
- [67] W. Klöpffer, Introduction to Polymer Spectroscopy, Springer Verlag, 1984
- [68] L. Grunin, M. Bruder, I. Nikolaev, B. Blümich, Applied Magnetic Resonance, 29, (2005), 515-521
- [69] B. Blümich, Essentiell NMR, Springer Verlag, (2005)
- [70] F. Zhao, Z. Ping, S. Zhao, Y. Jian, W. Kuhn, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 60, (2007), 554-558
- [71] J.M. Skutnik, R.A. Assink, M. Celina, Polymer, 45, (2004), 7463-7469
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 6., überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, (2002)

- [73] E. V. Bystritskaya, T. V. Monakhova, V. B. Ivanov, *Polymer Testing*, 32 , (2013), 197-201
- [74] M. Celina, K. T. Gillen, R. A. Assink, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 395-404
- [75] P. Simon, Z. Cibulkova, P. Thomas, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, (2005), 381-385
- [76] R. Pazur, *Polymer Degradation and Stability*, 104, (2014) ,57-61
- [77] Präsentation Zeon Corporation, Nipol NS 600 Series, (2009)
- [78] Datenblatt Evonik, Ultrasil VN3
- [79] DIN 53529: 1983-03 (Rheometrie)
- [80] W. Kuhn, *Angewandte Chemie*, 102, (1990), 1
- [81] DIN 53505: 2000-08 (Härte Shore A)
- [82] DIN 53504: 1994-05 (Reißdehnung)
- [83] DIN 53536: 1992-10 (Bestimmung der Gasdurchlässigkeit)
- [84] D. Forsström, A. Kron, B. Mattson, T. Reitberger, B. Stenberg, B. Terselius, *GAK*, 46, (1993), 448
- [85] P. K. Fearon, S. W. Bigger, N. C. Billingham, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, (2004), 75-83
- [86] D. W. Huke, C. E. Kendall, *Rubber Chemistry and Technology*, 37, (1964), 709-713
- [87] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, *Polymer Degradation and Stability*, 67, (2000), 469-477
- [88] R. W. Keller, *Rubber Chemistry and Technology*, 58, (1985), 637
- [89] C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster, T. Früh, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 57, (2004), 593
- [90] R. Broska, J. Rychly, *Polymer Degradation and Stability*, 72, (2001) 271-278

- [91] Datenblatt Filter (UG 11), Edmund Optics
- [92] D. J. Burlett, Rubber Chemistry and Technology, 72, (1999), 165-173
- [93] R. Nevshupa, L. Martinez, L. Alvarez, M. F. Lopez, Y. Huttel, J. Mendez, E. Roman, Journal of Applied Polymer Science, 119, (2011), 242-251
- [94] T. Nakazono, A. Matsumoto, Journal of Applied Polymer Science, 118, (2010), 2314-2320

7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Inga Homeier

geboren am 04.06.1980 in Stadthagen

Beruflicher Werdegang

- | | |
|-------------------|--|
| 01/2017 – heute | Entwicklung von Epoxidharzsystemen bei der OBO-Werke GmbH, Stadthagen |
| 09/2008 - 12/2015 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover , Abteilung Elastomerchemie, |
| 06 – 08/2008 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie an der Universität Bielefeld, Synthese von Spiropyranen |

Studium

- | | |
|------------------|---|
| 10/2002 –01/2008 | Studium der Chemie an der TU-Braunschweig |
| ab 04/2007 | Diplomarbeit am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, TU Braunschweig |

Ausbildung

- | | |
|----------------------|---|
| 09/1999
– 06/2002 | Ausbildung zur Chemielaborantin bei Honeywell Specialty Chemicals, Seelze |
|----------------------|---|

Schule

- | | |
|---------|--|
| 05/1999 | Allgemeine Hochschulreife,
Ratsgymnasium Stadthagen |
|---------|--|

8 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Vorträge

U. Giese, A. Diekmann, I. Homeier, Characterization of plasticizer- and filler-polymer interactions using NMR-relaxation time spectroscopy, Elastomery 2011, 14th International Science and Technology Conference, Warschau, 2011, 23. bis 25. November

Characterisation of Ageing Behaviour of Elastomers, I. Homeier, U. Giese, Vortrag KHK 2012, Hannover

U. Giese, A. Diekmann, I. Homeier, Characterization of filler- and plasticizer-polymer interactions using NMR, TireTech, Köln, 2013, 6.– 7. Februar

U. Giese, I. Homeier, Y. Navarro-Torréjon, S. Kautz, Aging Processes- Mechanisms and quantitative characterization concerning polymer structure, antioxidants and crosslinking, Polymer Materials Automotive (PMA) 2013, Bratislava, 2013, 23.-25. April

U. Giese, I. Homeier, Kinetics and mechanisms of ageing processes, TireTech, Köln, 12. -13. Februar

U. Giese, I. Homeier, Y. Navarro-Torréjon, J. Ihlemann, C. Naumann, Experimental Analysis and virtual simulation of oxidative aging processes on elastomers, International Seminar on Elastomers, Bratislava, 2014, 24. -27. August

U. Giese, I. Homeier, J. Ihlemann, C. Naumann, Experimental analysis and simulation of oxidative aging on SBR, TireTech, Köln, 2015, 10.-12. Februar

U. Giese, I. Homeier, H. Hahn, J. Ihlemann, C. Naumann, Characterization of aging kinetics and DLO-effect in rubbers, ACS Rubber Division, 187th Technical Meeting, Greenville, 2015, 27.-29. April

U. Giese, D. Witt, I. Homeier, H. Hahn, Volatile components in rubber processing and from rubber materials- Analyses and Origin, Elastomery, Tours, 2015, 3.-5. November

U. Giese, H. Hahn, I. Homeier, Spatial evolution of thermal-oxidative aging of rubbers – quantitative characterization, Tire Technology, Hannover, 2016, 16. -18. Februar

U. Giese, H. Hahn, I. Homeier, Characterization of spatial evolution in thermal-oxidative aging of rubbers, ACS Rubber Division, 189th Technical Meeting, San Antonio, 2016, 18. -21. April

U. Giese, H. Hahn, I. Homeier, Quantitative characterization of the spatial evolution on thermal-oxidative aging of rubbers and Measures, 16. Congresso Brasileiro de Tecnologia Da Borracha, Sao Paulo, 2016, 28. -29. Juni

U. Giese, I. Homeier, H. Hahn, Ageing behavior of tire materials, 2nd Annual Innovative Agricultural and Industrial Tire Development, Frankfurt, 2016, 2. Dezember

U. Giese, I. Homeier, H. Hahn, Aging behaviour of rubber materials and reactions of antioxidants, Rubbercon, 2017, Prag, 23. 25. Mai

Publikation

U. Giese, I. Homeier, Y. Torrejón; Aging Processes of crosslinked polydienes and measures - Mechanisms and quantitative characterization; Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1-2, (2017), 44-51,